

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería Química



Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral
para la obtención del Grado Académico de

Doctor en Ingeniería Química

En el campo de: Polímeros

**“Polímeros Basados en Fuentes Renovables como
Aditivos en Fluidos de Perforación en Base Agua para
Formaciones Shale de Argentina”**

Ing. Yurany Andrea Villada Villada

Director: Dra. Estenoz, Diana A.

Co-director: Dra. Casis, Natalia.

Laboratorio de Polímeros y Reactores de Polimerización

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química

INTEC (UNL-CONICET)

-2018-

Agradecimientos

El desarrollo de esta Tesis se llevó a cabo con el apoyo y colaboración de muchas personas a las cuales quiero agradecer.

A Dios y a mi tía Soco, por siempre ser mi guía y mi fortaleza.

A mi directora y codirectora, Dras. Diana Estenoz y Natalia Casis, por su dedicación, paciencia, confianza y correcta dirección. A Diana por sus certeras sugerencias, su sutil modo de señalar mis errores, sus consejos, ejemplo y su formación integral.

A la Dra. María Laura Olivares, por su colaboración y aporte durante el desarrollo experimental en relación a los estudios reológicos de los fluidos estudiados.

A la Dra. María Soledad Peresín y a la MSc. María Celeste Iglesias, por sus conocimientos, colaboración y aporte en relación a la caracterización de las nanocelulosas estudiadas.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por la beca otorgada para poder realizar mi Doctorado.

A mis compañeros de oficina y amigos, María Eugenia, Mara, Carlos, Agustín, Victoria y Elangeni por los gratos momentos compartidos día a día.

A la “Mesa Pergolera”, por los amenos almuerzos y por su amistad, que hicieron más agradables mis días.

A todos los integrantes del grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización del INTEC, por su apoyo y su comprensión. En particular, a la Dra. Mariana Yossen y al Lic. Marcelo Brandolini, por su aporte técnico y en la operación de equipos.

A mi familia, especialmente a mi madre, por su formación y su ejemplo y enseñarme siempre a luchar por mis ideales.

A mi hermano Oscar y a mi hermana Natalia, por su nobleza, confianza y siempre impulsarme a lograr mis metas.

A Santiago, por su ayuda, sus palabras de aliento y motivación cada día y principalmente por creer en mí.

A mis amigas María Angélica y Cindy por su amistad y motivación a pesar de la distancia.

A Danilo y Ludmila, por su gran compañía y ayuda durante mi estadía en Argentina.

A Argentina, por darme la oportunidad de realizar mi Doctorado, de conocer su cultura, y de enseñarme a enfrentar la vida desde diferentes perspectivas.

A todas aquellas personas que a lo largo de este camino pude conocer y me brindaron su apoyo y amistad.

A todos los integrantes del grupo SIRYTCOR y a la Dra. Angelina Hormaza por haber sido la persona que me incentivo en el campo de la investigación.

Resumen

El diseño de fluidos de perforación en base agua (WBMs) tiene una gran importancia en la implementación de nuevas tecnologías para la extracción de hidrocarburos a partir de reservorios no convencionales tipo “*shale*”. Actualmente, las principales estrategias empleadas para la obtención de recursos energéticos provenientes de fuentes no convencionales, se basan en WBMs que permiten reemplazar los fluidos de perforación en base aceite (OBMs) tradicionalmente utilizados, pero con ventajas económicas y ambientales.

En la presente Tesis se estudia el diseño de WBMs sustentables desde el punto de vista económico, ambiental y de performance, aplicados a formaciones “*shale*” de Argentina. A tales efectos, los fluidos se preparan siguiendo las recomendaciones de las normas API (American Petroleum Institute) y se caracterizan en cuanto a sus propiedades reológicas, de filtración, térmicas, morfológicas y estructurales. Además, el comportamiento reológico se estudia teóricamente mediante la implementación de diferentes modelos. Por otra parte, se investiga el reemplazo de un aditivo tradicionalmente utilizado en los WBMs, la goma xantana (XGD), por nanofibrillas de celulosa (CNFs), obtenidas mediante diferentes tratamientos, procurando obtener ventajas económicas y ambientales y a la vez asegurando una adecuada performance.

En el Capítulo 1 se presenta una breve descripción de las diferentes fuentes de energía utilizadas tradicionalmente y la evolución de la producción y consumo energético a nivel mundial. Se describe otra fuente de energía a partir de hidrocarburos provenientes de reservorios no convencionales tipo “*shale*”. Se presentan las etapas necesarias para la extracción de hidrocarburos a partir de reservorios convencionales y no convencionales, detallando la metodología correspondiente a la etapa de perforación. Se describen aspectos generales de los fluidos de perforación, tales como su clasificación, composición, propiedades y funciones durante dicha operación. Se clasifican los diferentes aditivos utilizados y se indican sus funciones en los fluidos, haciendo énfasis en los aditivos poliméricos. Finalmente se presenta una revisión bibliográfica del desarrollo actual de los WBMs.

En el Capítulo 2 se formula un WBM (denominado fluido base) con características reológicas similares a los OBMs utilizados en formaciones “*shale*” de Argentina (Vaca Muerta). Sobre la base del fluido base se preparan diferentes fluidos variando la

concentración de dos importantes aditivos polimérico, la XGD y la celulosa polianiónica (PAC), con el fin de evaluar el efecto de la concentración sobre las propiedades funcionales de los fluidos. Además, se presenta la caracterización de la formación “*shale*” para determinar el tipo y el contenido de arcillas presentes como así también otros componentes. También se caracteriza la bentonita (BT) ya que es el constituyente base del fluido diseñado y su caracterización es vital para el estudio de las interacciones fisicoquímicas con los otros componentes del WBM. Por otra parte, se emplean modelos reológicos combinados con análisis estadístico para describir teóricamente el comportamiento reológico de los fluidos en función de la concentración de los aditivos poliméricos.

En el Capítulo 3 se estudia el posible reemplazo de la XGD por CNFs en WBMs para “*shale*” de Argentina. Para ello se estudian dos tipos de CNFs, una totalmente blanqueada (B-CNF) y otra sin blanquear (L-CNF). Esta última proviene de un proceso de obtención más amigable con el medio ambiente y exhibe un atractivo económico adicional. Las CNFs se caracterizan reológica, térmica, superficial (densidad de carga y potencial Z) y morfológicamente. El reemplazo se evalúa estudiando el efecto de las CNFs sobre las propiedades reológicas, de filtración, térmicas, morfológicas y estructurales de los WBMs. Para el estudio se utilizan diferentes fluidos. En primer lugar, se preparan sistemas simples conteniendo pocos aditivos [**S-BCNF** (BT / B-CNF / PAC / H₂O), **S-LCNF** (BT / L-CNF / PAC / H₂O), y **S-XGD** (BT / XGD / PAC / H₂O)]. Estos sistemas simples permiten un mejor entendimiento de las interacciones que pueden existir entre los diferentes componentes. Luego se extiende el análisis a fluidos de composición más compleja como el fluido base para una formación “*shale*” de Argentina. Por otra parte, se implementan modelos reológicos para estudiar teóricamente el comportamiento de los fluidos.

En el Capítulo 4, siguiendo una metodología análoga a la del Capítulo 3, se estudia el posible reemplazo de la XGD utilizando nanofibrillas de celulosa carboxiladas (R-CNF) procedentes del remanente de la producción de nanocristales de celulosa (CNC), que presenta ventajas económicas y medioambientales adicionales. Se evalúan fluidos simples basados en BT / R-CNF / PAC / H₂O (sistema **S-RCNF**), como así también WBMs específicos para “*shale*” de Argentina. Además, a efectos de estudiar las interacciones interfaciales de la R-CNF y algunos de los aditivos presentes en los WBMs

se implementa la novedosa técnica QCM-D (Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring).

En el Capítulo 5 se presenta un estudio preliminar sobre la caracterización del comportamiento viscoelástico de algunos de los fluidos estudiados en los Capítulos previos. Para dicha caracterización se utilizan técnicas reométricas dinámicas. Se realizan ensayos oscilatorios tales como barridos de deformación, de frecuencia, de temperatura y de tiempo. Estos ensayos permiten complementar la caracterización del comportamiento reológico de los fluidos a bajas velocidades de deformación. Además, se aplica la regla de Cox-Merz a fin de obtener el comportamiento reológico de los fluidos en un amplio rango de velocidad de deformación.

Finalmente, en el Capítulo 6 se extraen las principales conclusiones del trabajo de investigación y se formulan algunas sugerencias para trabajos futuros.

Contenido

Agradecimientos	ii
Resumen	iv
Índice de Tablas.....	xii
Índice de Figuras	xiv
Índice de Esquemas	xxi
Capítulo 1: Consideraciones Generales.....	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Etapa de perforación durante la explotación de petróleo	8
1.3. Fluidos de perforación	9
1.3.1. Funciones de los fluidos de perforación	9
1.3.2. Composición y clasificación de los fluidos de perforación	10
1.3.2.1. Fluidos en base aceite (OBM)	11
1.3.2.2. Fluidos en base agua (WBM)	14
1.3.2.3. Fluidos de perforación en base gas.....	17
1.3.3. Aditivos en los fluidos de perforación.....	17
1.3.3.1. Aditivos para WBMs	17
1.3.3.2. Aditivos para OBMs	21
1.4. Propiedades de los fluidos de perforación	23
1.4.1. Densidad	23
1.4.2. Propiedades de flujo	23
1.4.3. Propiedades de filtración	24
1.4.4. pH	25
1.4.5. Capacidad de intercambio catiónico.....	25
1.4.6. Conductividad eléctrica	25
1.4.7. Lubricidad.....	25

1.4.8. Corrosividad	26
1.4.9. Estabilidad térmica	26
1.5. Aditivos poliméricos presentes en los WBM.....	26
1.5.1. Clasificación de los aditivos poliméricos	26
1.5.1.1. Polímeros naturales.....	27
1.5.1.2. Polímeros naturales modificados químicamente	32
1.5.1.3. Polímeros sintéticos.....	33
1.6. Desarrollo actual en fluidos de perforación.....	35
1.7. Objetivos.....	40
Capítulo 2: Diseño de Fluidos de Perforación en Base Agua (WBMs). Efecto de la Goma Xantana (XGD) y la Celulosa Polianiónica (PAC) sobre las Propiedades Reológicas y de Filtración de los WBMs	42
2.1. Introducción.....	42
2.2. Materiales y métodos.....	45
2.2.1. Caracterización de los polímeros.....	45
2.2.2. Caracterización de la bentonita sódica (Na-bentonita).....	45
2.2.3. Caracterización del <i>shale</i>	45
2.2.4. Preparación de los WBMs	46
2.2.5. Caracterización reológica de los WBMs	47
2.2.6. Caracterización estructural de los WBMs	47
2.2.7. Propiedades de filtración de los WBMs	48
2.2.8. Ensayo dinámico de envejecimiento	48
2.3. Estudio teórico.....	48
2.3.1. Modelo de Carreau	48
2.3.2. Análisis estadístico	48
2.4. Resultados y discusión	49
2.4.1. Caracterización de los polímeros, la Na-bentonita y el “ <i>shale</i> ”	49
2.4.2. Diseño y caracterización de los WBMs.....	51

2.4.3. Estudio teórico.....	61
2.5. Conclusiones.....	62
Capítulo 3: Uso de Nanofibrillas de Celulosa (CNFs) como Reemplazo de la Goma Xantana (XGD) en Fluidos de Perforación en Base Agua (WBM) para Formaciones Shale de Argentina	63
3.1. Introducción.....	63
3.2. Materiales y métodos.....	68
3.2.1. Preparación de las CNFs.....	68
3.2.2. Caracterización de las CNFs	68
3.2.3. Preparación de los WBM	70
3.2.4. Caracterización de los WBM	72
3.2.5. Estudio teórico.....	73
3.3. Resultados y discusión	74
3.3.1. Caracterización de las CNFs	74
3.3.2. Caracterización de los WBM	78
3.3.2.1. Sistemas S-BCNF, S-LCNF, y S-XGD	79
3.3.2.2. WBM específicos para “shale” de Argentina	92
3.4. Conclusiones.....	96
Capítulo 4: Uso de Nanofibrillas de Celulosa Carboxiladas (R-CNF) como Reemplazo de la Goma Xantana (XGD) en Fluidos de Perforación en Base Agua (WBM) para Formaciones Shale de Argentina.....	97
4.1. Introducción.....	97
4.2. Materiales y métodos.....	102
4.2.1. Preparación de la R-CNF.....	102
4.2.2. Caracterización de la R-CNF.....	102
4.2.3. Preparación de los WBM	103
4.2.4. Caracterización de los WBM	104

4.2.5. Interacciones interfaciales de la R-CNF y aditivos presentes en los WBM	104
4.2.6. Estudio teórico del comportamiento reológico.....	107
4.3. Resultados y discusión	108
4.3.1. Caracterización de la R-CNF.....	108
4.3.2. Caracterización de los WBM	111
4.3.2.1. Caracterización de los WBM correspondientes al sistema S-RCNF (BT / R-CNF / PAC / H ₂ O)	111
4.3.2.2. Caracterización de los WBM conteniendo R-CNF, específicos para formaciones <i>Shale</i> de Argentina.....	124
4.3.3. Comparación entre las CNF utilizadas como posible reemplazo de la XGD en los WBM.	129
4.4. Conclusiones.....	140
Capítulo 5: Determinación del Comportamiento Viscoelástico de los WBM.....	142
5.1. Introducción.....	142
5.2. Fundamentos.....	144
5.3. Estudio experimental	148
5.3.1. Preparación de los WBM	148
5.3.2. Determinación del comportamiento viscoelástico de los WBM.....	148
5.3.2.1. Barrido de deformación	148
5.3.2.2. Barrido de frecuencia.....	148
5.3.2.3. Barrido de tiempo	149
5.3.2.4. Barrido de temperatura	149
5.4. Estudio teórico.....	149
5.5. Resultados y discusión	150
5.5.1. Determinación del comportamiento viscoelástico de los WBM.....	150
5.5.1.1. Barrido de deformación	150
5.5.1.2. Barrido de frecuencia.....	152

5.5.1.3. Regla de Cox-Merz.....	156
5.5.1.4. Barrido de tiempo	158
5.5.1.5. Barrido de temperatura	160
5.6. Conclusiones.....	169
Capítulo 6: Conclusiones y Perspectivas Futuras.....	170
Abreviaturas.....	175
Nomenclatura.....	179
Referencias	181

Índice de Tablas

Tabla 1.1.	Principales países con reservas no convencionales (EIA, 2013)	6
Tabla 2.1.	Componentes del fluido base	47
Tabla 2.2.	Pesos moleculares medios de los polímeros	49
Tabla 2.3.	Composición de los recortes de “ <i>shale</i> ” obtenida por análisis de DRX ...	51
Tabla 2.4.	Contenido de arcillas minerales en los recortes de “ <i>shale</i> ” obtenido por análisis de DRX.....	51
Tabla 2.5.	Concentraciones de XGD y PAC de los fluidos de perforación estudiados. La concentración de los demás aditivos se mantuvo constante e igual a la del fluido base	52
Tabla 2.6.	Viscosidad plástica experimental	56
Tabla 2.7.	Parámetros del modelo de Carreau para los fluidos analizados	61
Tabla 3.1.	Composición de los fluidos correspondientes a los sistemas S-BCNF, S-LCNF, y S-XDG	71
Tabla 3.2.	Concentración de L-CNF, XGD y PAC en WBM para “ <i>shale</i> ” de Argentina. (Las concentraciones de los otros aditivos son iguales a las correspondientes al fluido base diseñado en el Capítulo 2)	71
Tabla 3.3.	Valores de densidad de carga y potencial Z de las CNFs	76
Tabla 3.4.	Propiedades de las tortas de filtrado para los fluidos correspondientes a los sistemas S-BCNF , S-LCNF , y S-XGD descritos en la Tabla 3.1	88
Tabla 3.5.	Parámetros del modelo de Sisko para los fluidos estudiados correspondientes a los sistemas detallados en la Tabla 3.1	91
Tabla 4.1.	Composición de los fluidos correspondientes al sistema S-RCNF (BT/R-CNF/PAC/H ₂ O)	103
Tabla 4.2.	Concentraciones de R-CNF, XGD y PAC en los WBM para “ <i>shale</i> ” de Argentina. (Las concentraciones de los otros aditivos son iguales a las correspondientes al fluido base diseñado en el Capítulo 2)	104

Tabla 4.3.	Parámetros del modelo de Sisko para los fluidos estudiados correspondientes al sistema S-RCNF (BT/R-CNF/PAC/H ₂ O) detallado en la Tabla 4.1	115
Tabla 4.4.	Parámetros del modelo de Ley de Potencia para los fluidos estudiados correspondientes al sistema S-RCNF (BT/R-CNF/PAC/H ₂ O) detallado en la Tabla 4.1	115
Tabla 4.5.	Propiedades de las tortas de filtrado para los fluidos correspondientes al sistema S-RCNF (BT/R-CNF/PAC/H ₂ O) descrito en la Tabla 4.1.	121
Tabla 4.6.	Comparación de la performance de las CNFs en WBM. Composición de los fluidos estudiados	130

Índice de Figuras

Figura 1.1. Evolución del consumo mundial de energía y su proyección hasta 2040, “International Energy Outlook” (EIA, 2017)	2
Figura 1.2. Evolución del consumo de energía por sector de aplicación y su proyección hasta el 2040, “International Energy Outlook” (EIA, 2017).....	3
Figura 1.3. Evolución del consumo de energía a nivel mundial por fuente de energía y su proyección hasta el 2040, “International Energy Outlook” (EIA, 2017)	3
Figura 1.4. Producción y consumo mundial de: a) petróleo y b) gas, “BP Statistical Review of World Energy” (Energy, 2016).....	5
Figura 1.5. Cuencas Argentinas de “ <i>shale oil</i> ” y “ <i>shale gas</i> ” (EIA, 2013)	6
Figura 1.6. Reservorios no convencionales vs convencionales, [página web de Yacimientos Petrolíferos Fiscales S.A. (YPF), Argentina (http://www.ypf.com/energiaypf/paginas/que-es-shale.html)]	7
Figura 1.7. Esquema de la operación de perforación, “Manual de Fluidos de Perforación” (Energy API, 2001).....	9
Figura 1.8. Estructura química del almidón.....	27
Figura 1.9. Estructura química de la goma guar	28
Figura 1.10. Estructura química de la goma xantana.....	29
Figura 1.11. Estructura química de la goma welan	30
Figura 1.12. Estructura química de la goma diutan	31
Figura 1.13. Estructura química del escleroglucano.....	31
Figura 1.14. Estructura química de la carboximetilcelulosa, o celulosa polianiónica dependiendo del grado de sustitución	32
Figura 1.15. Estructura química de la hidroxietilcelulosa	33
Figura 1.16. Estructura química de la poliacrilamida, y la poliacrilamida parcialmente hidrolizada.....	34
Figura 2.1. Patrones de DRX de la Na-bentonita	49

Figura 2.2.	Espectro FTIR de la Na-Bentonita	50
Figura 2.3.	Curvas de viscosidad vs velocidad de deformación para el OBM envejecido, WBM optimizado (Fluido 2, envejecido) y WBM base (Fluido 2, sin envejecer)	53
Figura 2.4.	Curvas tensión vs velocidad de deformación de los fluidos de perforación. Efecto de la concentración de PAC (a) y XGD (b)	54
Figura 2.5.	Curvas de viscosidad vs velocidad de deformación de los fluidos de perforación. Efecto de la concentración de PAC (a) y XGD (b). En líneas sólidas se indican las curvas simuladas con el modelo de Carreau.....	55
Figura 2.6.	Resultados reométricos luego del envejecimiento para el fluido base, el OBM y el fluido 6	57
Figura 2.7.	Micrografías obtenidas por microscopía óptica: a, b) Fluido 1 (sin polímeros); c, d) Fluido 6; y e, f) Fluido 10	58
Figura 2.8.	Micrografías obtenidas por SEM: a, b) Fluido 1 (sin polímeros); c, d) Fluido 6, y e, f) Fluido 10	59
Figura 2.9.	Volumen de filtrado (mL) luego de 30 min	60
Figura 2.10.	Fotografías obtenidas del ensayo de filtración: a) Fluido 1 (sin polímeros), b) Fluido 2, c) Fluido 10, y d) Fluido 6.....	60
Figura 3.1.	Suspensiones de CNFs: a) B-CNF obtenida de una pulpa totalmente blanqueada, y b) L-CNF obtenida de una pulpa de celulosa conteniendo lignina residual	74
Figura 3.2.	Micrografías obtenidas por SEM: a, b) B-CNF; y c, d) L-CNF.....	75
Figura 3.3.	Micrografías de amplitud (1,0 $\mu\text{m} \times 1,0 \mu\text{m}$) obtenidas por AFM: a) B-CNF, y b) L-CNF	75
Figura 3.4.	Resultados reométricos de las suspensiones acuosas de B-CNF y L-CNF	77
Figura 3.5.	Termogramas de las CNFs obtenidos mediante: a) TGA, y b) DTG	78
Figura 3.6.	Resultados reométricos de los fluidos correspondientes a los sistemas S-BCNF, S-LCNF, y S-XGD descritos en la Tabla 3.1. Efecto de la	

concentración de: a, b, c) BT; d, e, f) B-CNF, L CNF o XGD; y g, h, i) PAC	80
Figura 3.7. Curvas de viscosidad vs velocidad de deformación para los fluidos correspondientes a los sistemas S-BCNF , L-CNF , y S-XGD descritos en la Tabla 3.1. Efecto de la concentración de: a, b, c) BT; d, e, f) B-CNF, L-CNF o XGD; y g, h, i) PAC. En líneas sólidas se indican las curvas simuladas con el modelo de Sisko.....	81
Figura 3.8. Esquema de la estructura de la bentonita. Con el permiso de “American Chemical Society”, (2018)	83
Figura 3.9. Curvas de volumen filtrado API vs tiempo para los sistemas estudiados descritos en la Tabla 3.1: a, d, g) S-BCNF ; b, e, h) S-LCNF ; y c, f, i) S-XGD . Efecto de la concentración de: a, b, c) BT; d, e, f) B-CNF, L-CNF o XGD; y g, h, i) PAC	85
Figura 3.10. Curvas de volumen de filtrado vs tiempo para los sistemas estudiados descritos en la Tabla 3.1: a, d, g) S-BCNF ; b, e, h) S-LCNF ; y c, f, i) S-XGD . Efecto de la concentración de: a, b, c) BT; d, e, f) B-CNF, L-CNF o XGD; y g, h, i) PAC	86
Figura 3.11. Fotografías de las tortas de filtrado para los fluidos: a) 4B-CNF, b) 4L-CNF, y c) 4XGD. Las concentraciones de los aditivos se indican debajo de cada figura (en % m/m)	89
Figura 3.12. Fotografías de las tortas de filtrado para los fluidos correspondientes al sistema S-LCNF (BT/L-CNF/PAC/H ₂ O), cuyas composiciones se indican en la Tabla 3.1: a) 2L-CNF, b) 3L-CNF, c) 5L-CNF, d) 6L-CNF, e) 9L-CNF, y f) 10L-CNF. Las concentraciones de los aditivos se indican debajo de cada figura (en % m/m)	89
Figura 3.13. Fotografías de las tortas de filtrado para los fluidos correspondientes al sistema S-XGD (BT/XGD/PAC/H ₂ O), cuyas composiciones se indican en la Tabla 3.1: a) 2XGD, b) 3XGD, c) 5XGD, d) 6XGD, e) 9XGD, y f) 10XGD. Las concentraciones de los aditivos se indican debajo de cada figura (en % m/m)	90

- Figura 3.14.** Curvas de tensión (a), y viscosidad (b) en función de la velocidad de deformación correspondientes a los WBM's para “*shale*” de Argentina indicados en la Tabla 3.2. Efecto de la concentración de L-CNF93
- Figura 3.15.** Resultados reométricos. Comparación entre los fluidos con L-CNF (Fluido B, Tabla 3.2) y XGD (Fluido base, Tabla 2.1 del Capítulo 2) envejecidos y sin envejecer94
- Figura 3.16.** Micrografías obtenidas por SEM de los WBM's específicos para formaciones “*shale*” de Argentina (Tabla 3.2). Efecto de la concentración de L-CNF: a, b) Fluido A; c, d) Fluido B; y e, f) Fluido C95
- Figura 4.1.** Termogramas de la R-CNF obtenidos mediante: a) TGA, y b) DTG109
- Figura 4.2.** Micrografías de la R-CNF obtenidas por SEM. a) 60 KX, y b) 150 KX110
- Figura 4.3.** Imágenes topográficas de la R-CNF obtenidas por AFM. a) $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$, y b) $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$110
- Figura 4.4.** Resultados reométricos de las suspensiones acuosas de B-CNF y L-CNF (estudiadas en el Capítulo 3) y R-CNF111
- Figura 4.5.** Resultados reométricos de los fluidos correspondientes al sistema **S-RCNF** (BT/R-CNF/PAC/H₂O), descrito en la Tabla 4.1. Efecto de la concentración de: a) BT, b) R CNF, y c) PAC.....113
- Figura 4.6.** Curvas de viscosidad *vs* velocidad de deformación para los fluidos correspondientes al sistema **S-RCNF** (BT/R-CNF/PAC/H₂O), descrito en la Tabla 4.1. Efecto de la concentración de: a) BT, b) R-CNF, y c) PAC. En líneas sólidas se indican las curvas simuladas con el modelo de Sisko ...113
- Figura 4.7.** Curvas de volumen filtrado API *vs* tiempo para los fluidos correspondientes al sistema **S-RCNF** (BT/R-CNF/PAC/H₂O) descrito en la Tabla 4.1. Efecto de de la concentración de: a) BT, b) R-CNF, y c) PAC117
- Figura 4.8.** Fotografías de las tortas de filtrado para los fluidos correspondientes al sistema **S-RCNF** (BT/R-CNF/PAC/H₂O), cuyas composiciones se indican en la Tabla 4.1. Efecto de la **BT**: a) Fluido 1R-CNF, b) Fluido 2R-CNF, c) Fluido 3R-CNF, d) Fluido 4R-CNF, y e) Fluido 5R-CNF. Las

concentraciones de los aditivos se indican debajo de cada figura (en % m/m)	118
Figura 4.9. Fotografías de las tortas de filtrado para los fluidos correspondientes al sistema S-RCNF (BT/R-CNF/PAC/H ₂ O), cuyas composiciones se indican en la Tabla 4.1. Efecto de la R-CNF : a) Fluido 6R-CNF, b) Fluido 7R-CNF, y c) Fluido 8R-CNF. Las concentraciones de los aditivos se indican debajo de cada figura (en % m/m)	118
Figura 4.10. Fotografías de las tortas de filtrado para los fluidos correspondientes al sistema S-RCNF (BT/R-CNF/PAC/H ₂ O), cuyas composiciones se indican en la Tabla 4.1. Efecto de la PAC : a) Fluido 9R-CNF, b) Fluido 10R-CNF, y c) Fluido 11R-CNF. Las concentraciones de los aditivos se indican debajo de cada figura (en % m/m)	119
Figura 4.11. Curvas de volumen filtrado vs tiempo para los fluidos correspondientes al sistema S-RCNF (BT/R-CNF/PAC/H ₂ O) descrito en la Tabla 4.1. Efecto de la concentración de: a) BT, b) R-CNF, y c) PAC. La pendiente de cada curva indica la velocidad de filtración de la torta de filtrado	120
Figura 4.12. Resultados obtenidos mediante QCM-D. Isotherma de adsorción sobre la superficie modelo de R-CNF de: a) BT, y b) PAC	123
Figura 4.13. Micrografías de fase de los sensores recubiertos obtenidas por AFM. a) Luego de la deposición de BT, y b) luego de la deposición de PAC	124
Figura 4.14. Curvas de tensión (a), y viscosidad (b) en función de la velocidad de deformación correspondientes a los WBM para “ <i>shale</i> ” de Argentina indicados en la Tabla 4.2. Efecto de la concentración de R-CNF	125
Figura 4.15. Micrografías obtenidas por SEM de los WBM específicos para formaciones “ <i>shale</i> ” de Argentina (Tabla 4.2). Efecto de la concentración de R-CNF: a, b) Fluido A’; c, d) Fluido B’; y e, f) Fluido C’	126
Figura 4.16. Propiedades de filtración del WBM específico para “ <i>shale</i> ” de Argentina, Fluido B’: a) volumen filtrado API, b) volumen filtrado sobre la torta de filtración formada, y c) torta de filtrado	127

Figura 4.17. Resultados reométricos. Comparación entre el fluido con R-CNF (Fluido B', Tabla 4.2) y el fluido con XGD (Fluido base, Tabla 2.1 del Capítulo 2) envejecidos y sin envejecer	128
Figura 4.18. Micrográficas obtenidas por SEM del fluido específico para “shale” de Argentina, B' envejecido, cuya composición se indica en la Tabla 4.2. a) 10 μm , y b) 3 μm	128
Figura 4.19. Resultados reométricos. Efecto de las CNFs y la XGD sobre las propiedades reológicas de los fluidos para los sistemas S-BCNF , S-LCNF , S-RCNF y S-XGD , a alta (en símbolos llenos) y baja concentración (símbolos vacíos) de los diferentes aditivos: a, b) BT; c, d) B-CNF, L CNF, R-CNF, o XGD; y e, f) PAC.....	135
Figura 4.20. Esquemas representativos de la estructura química de: a) B-CNF, b) L-CNF, y c) R-CNF. La estructura es un esquema aproximado de la estructura real y se esquematiza con fines representativos para hacer una comparación global.....	136
Figura 4.21. Resultados de volumen de filtrado a los 30 min, sobre las tortas formadas. Comparación entre los fluidos estudiados para los sistemas S-BCNF , S-LCNF , S-RCNF y S-XGD , a alta y baja concentración de los diferentes aditivos: a, b) BT; c, d) B-CNF, L-CNF, R-CNF, o XGD; y e, f) PAC...	139
Figura 5.1. Barrido de deformación a 25 °C: a) Fluido 4R-CNF, y b) Fluido 4XGD	151
Figura 5.2. Barrido de deformación. Comparación del módulo complejo (G^*) para el fluido 4R-CNF y 4XGD	152
Figura 5.3. Espectro mecánico: a) Fluido 4R-CNF, y b) Fluido 4XGD.....	154
Figura 5.4. Espectro mecánico. Comparación del módulo complejo (G^*) para el fluido 4R-CNF y 4XGD	156
Figura 5.5. Comparación entre la viscosidad en corte rotacional y en corte oscilatorio (Regla de Cox-Merz) para los fluidos estudiados: a) 4R-CNF, y b) 4XGD	157
Figura 5.6. Barrido de tiempo: a) Fluido 4R-CNF, y b) Fluido 4XGD	159

Figura 5.7. Barrido de deformación a 80 °C: a) Fluido 4R-CNF, y b) Fluido 4XGD	161
Figura 5.8. Barrido de deformación a 80 °C. Comparación del módulo complejo (G^*) para el fluido 4R-CNF y 4XGD	162
Figura 5.9. Barrido de temperatura: a) Fluido 4R-CNF, y b) Fluido 4XGD	163
Figura 5.10. Barrido de temperatura para la suspensión acuosa de XGD ($C_{XGD} = 0,5\%$ m/m)	164
Figura 5.11. Barrido de temperatura para el fluido 4R-CNF sin PAC ($C_{BT} = 4,5\%$ m/m; $C_{R-CNF} = 0,5\%$ m/m)	165
Figura 5.12. Barrido de temperatura para el fluido 4XGD sin PAC ($C_{BT} = 4,5\%$ m/m; $C_{XGD} = 0,5\%$ m/m)	166

Índice de Esquemas

Esquema 1.1. Clasificación de los fluidos de perforación (Caenn et al., 2017).....	11
Esquema 1.2. Formulación general de OBMs (Caenn et al., 2017)	13
Esquema 1.3. Formulación general de WBMs (Caenn et al., 2017)	16

Capítulo 1

Consideraciones Generales

1.1. Introducción

En las sociedades modernas el desarrollo y el bienestar económico están directamente cuantificados por la generación y el consumo de energía (Khaligh y Omer, 2018). La energía cumple un rol importante en el crecimiento económico de un país y se refleja en su producto interno bruto (PIB). Actualmente el alto consumo energético asociado a los desarrollos tecnológicos, a la alta producción industrial y al aumento de la población, conlleva a una constante búsqueda en incrementar la capacidad de generación de energía a nivel mundial.

Las distintas fuentes de energía utilizadas se pueden clasificar según su origen en renovables y no renovables, y según su método de producción en primarias y secundarias.

Las energías renovables provienen de fuentes virtualmente inagotables ya sea por la gran cantidad de energía o porque pueden regenerarse naturalmente en una escala que pueda sostener su consumo. Entre ellas pueden mencionarse las energías eólica, hidroeléctrica, solar, geotérmica, mareomotriz, y la procedente de la biomasa (Ellabban et al., 2014). Dentro de los recursos no renovables se incluyen los combustibles fósiles y la energía nuclear, caracterizados por su alta densidad energética.

La energía primaria se obtiene directamente de la naturaleza, mientras que la secundaria a partir de productos resultantes de las transformaciones de recursos energéticos naturales o primarios. Los combustibles primarios pueden ser obtenidos de la superficie (madera, residuos agrícolas) o extraídos del subsuelo como son todos los combustibles fósiles (el carbón, el petróleo y el gas). La principal fuente de energía secundaria es el carbón vegetal producido por pirólisis de maderas y residuos vegetales. Fue el combustible básico para el desarrollo de la edad de hierro aproximadamente en el año

1000 a.C. Durante el siglo XIX el gas de coque fue una fuente secundaria de energía muy utilizada para la iluminación de las ciudades, que luego fue desplazada por la iluminación eléctrica. Actualmente, las fuentes de energía secundarias más comunes son las derivadas de la refinación del petróleo (naftas, gasoil, fueloil, entre otros), y la electricidad generada a partir de sistemas de conversión que transforman distintas fuentes primarias (gas, carbón, energía nuclear, hidráulica, eólica y solar) (Bronstein et al., 2015).

La EIA (Energy Information Administration) en su informe presentado en septiembre de 2017 sobre el consumo energético a nivel mundial (EIA, 2017) proyectó un aumento del 28% entre los años 2015 y 2040 (Figura 1.1), con más de la mitad del aumento atribuido a países asiáticos, que no pertenecen a la OECD (Organization for Economic Cooperation and Development). El aumento de la demanda de energía en dichos países se debe a su crecimiento económico, al mayor acceso a la energía comercializada y al rápido crecimiento de la población. El aumento del consumo de energía en los países que no pertenecen a la OECD (localizados en Europa y Euroasia, Asia, Medio Oriente, África, y América) se estima en un 41% entre 2015 y 2040, en contraste con un 9% en los países miembros de la OECD.

Respecto al consumo global de energía en los diferentes campos de aplicación, el sector industrial que incluye minería, manufactura, agroindustria y construcción es el mayor consumidor (Figura 1.2), esperándose un incremento del 18% de 2015 a 2040, y un valor de 280 cuatrillones de BTU para 2040. Con menor consumo le siguen los servicios de transporte y la edificación.

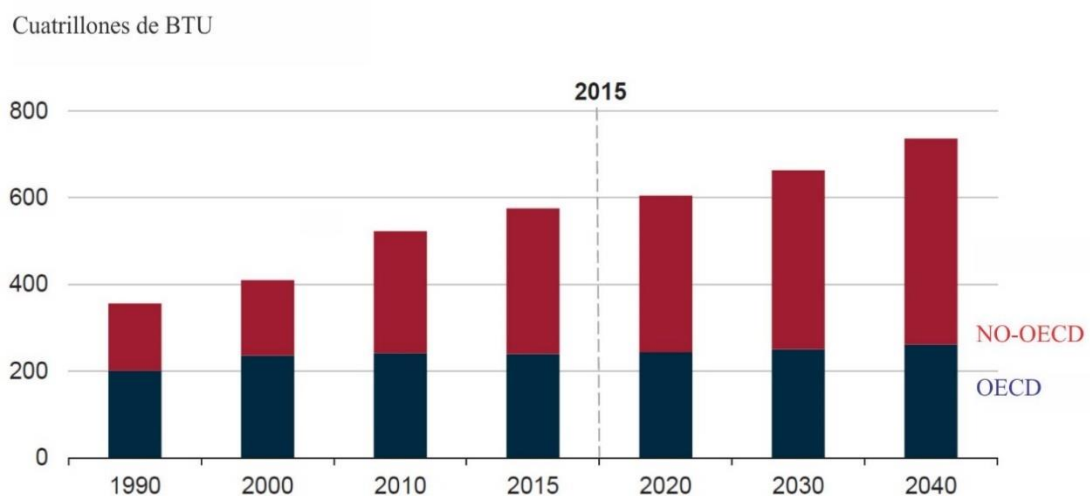


Figura 1.1. Evolución del consumo mundial de energía y su proyección hasta 2040, “International Energy Outlook” (EIA, 2017).

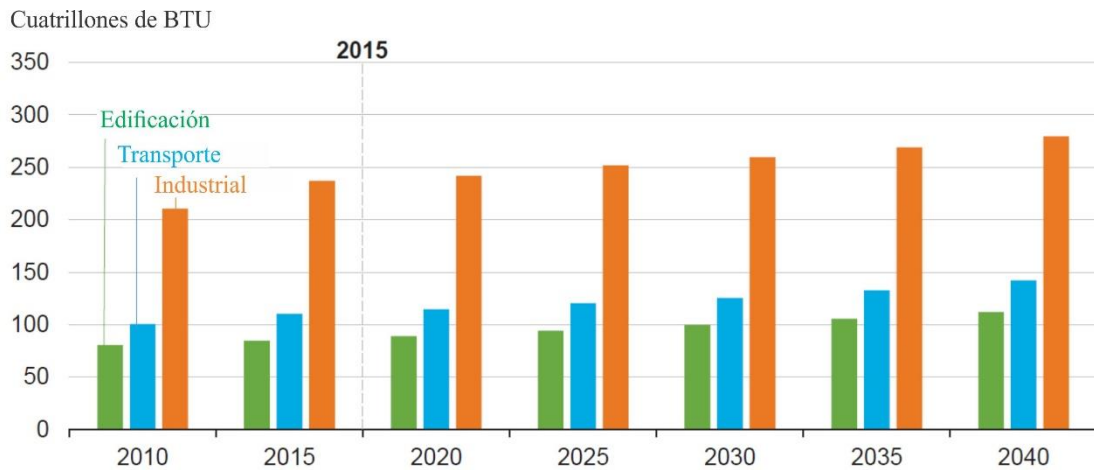


Figura 1.2. Evolución del consumo de energía por sector de aplicación y su proyección hasta el 2040, “International Energy Outlook” (EIA, 2017).

Según los estudios reportados por la EIA, se espera que el sistema energético mundial siga estando dominado por los combustibles fósiles, los cuales representarían casi el 90% del suministro total de energía en 2040. Así, el petróleo y otros combustibles líquidos se mantendrán como principal fuente de energía, seguidos del carbón. En la Figura 1.3 se observa que si bien las fuentes de energía renovables presentan una importante participación en la demanda energética proyectada, el proceso de reemplazo será limitado, dado que las sociedades actuales tienen un alto consumo energético y esto implica que las fuentes tienen que cumplir con ciertas condiciones tales como densidad de energía, densidad de potencia, costo, escala y disponibilidad (Brostein et al., 2015).

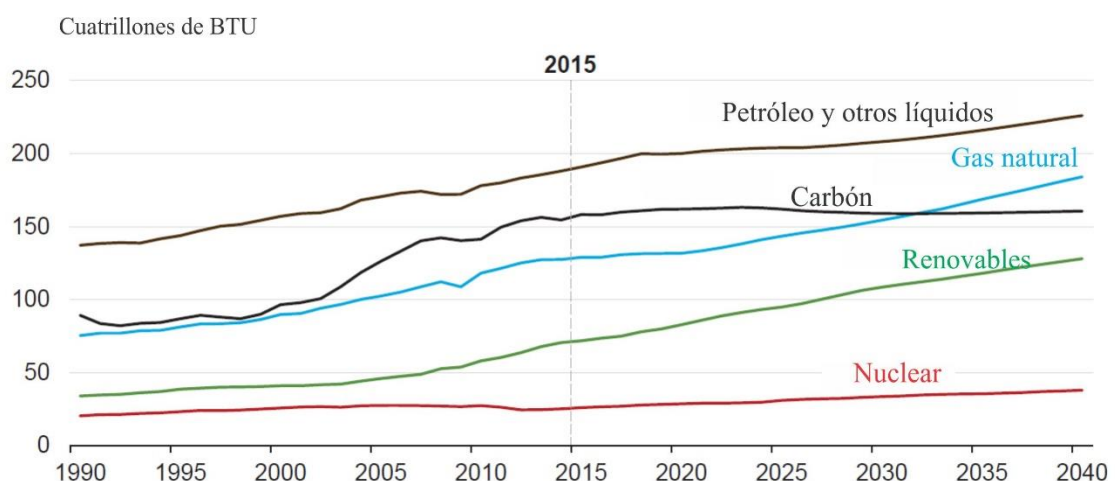


Figura 1.3. Evolución del consumo de energía a nivel mundial por fuente de energía y su proyección hasta el 2040, “International Energy Outlook” (EIA, 2017).

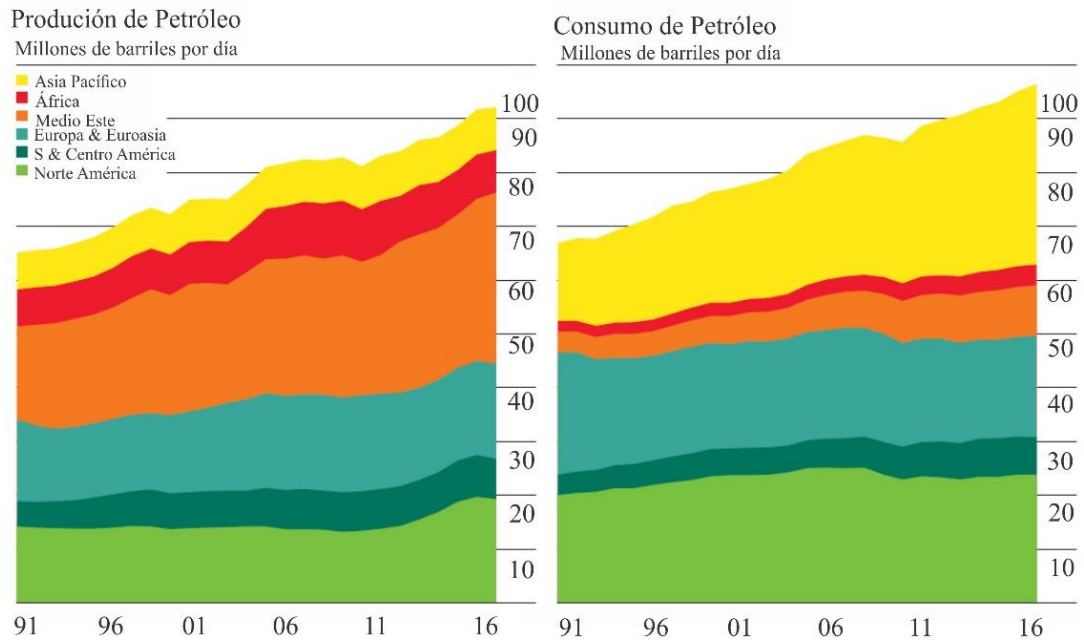
Los hidrocarburos son compuestos orgánicos formados por cadenas de carbono e hidrógeno originados en el subsuelo terrestre por transformación química de la materia orgánica. Estos recursos representan actualmente la principal fuente de energía y se extraen tanto de reservorios convencionales como no convencionales. En los reservorios convencionales, los hidrocarburos han sufrido un proceso de migración a zonas de más fácil acceso y extracción, por lo que generalmente son los reservorios más explotados por la industria petrolera. En los reservorios no convencionales tipo “*shale*”, el petróleo y/o el gas se encuentran atrapados en volúmenes microscópicos dentro de la roca, y por lo tanto se requieren tecnologías especiales y más costosas para su extracción (Cabanillas et al., 2013; Stephenson, 2015; Lasalle, 2017).

Como puede observarse en la Figura 1.4, actualmente el consumo de petróleo y de gas a nivel mundial iguala o supera su producción. Esta situación provoca a corto y mediano plazo un déficit energético y, por ende, genera un gran interés en la comunidad científica y en la industria en explorar el uso de reservas no convencionales. La EIA ha reportado en un informe (EIA, 2013) los países con mayor cantidad de reservas no convencionales tipo “*shale oil*” y “*shale gas*”. Este informe señala que Argentina poseería reservas no convencionales equivalentes a $8,02 \times 10^{20}$ ft³ de gas natural (21.654 miles de millones de m³) y 27.000 millones de barriles de petróleo (4.293 millones de m³). Estas cifras representan 67 y 11 veces las reservas actuales de hidrocarburos convencionales, estimadas en 323 miles de millones de m³ de gas natural y 394 millones de m³ de petróleo y posicionan al país en el cuarto lugar a nivel mundial en cuanto a las reservas de “*shale oil*” y segundo en “*shale gas*” (Tabla 1.1). Entre las cuencas argentinas exploradas para “*shale oil*” y “*shale gas*” se encuentra la Neuquina, San Jorge, Austral Magallanes, Paraná-Chaco (Figura 1.5) destacándose la Neuquina con la formación Vaca Muerta con 8.304 miles de millones de m³ de “*shale gas*” y 2.528 millones de m³ de “*shale oil*” (Sbroiavacca, 2013).

Como se indicó previamente, en los reservorios no convencionales tipo “*shale*”, el petróleo se encuentra atrapado en la roca o formación generadora durante el proceso de migración (asociado a los movimientos tectónicos de la tierra y al aumento de la presión). La roca de formaciones “*shale*” se caracteriza por su baja o nula permeabilidad (Gholami et al., 2018), y por ello los hidrocarburos no migran a una región de fácil extracción como ocurre en los reservorios convencionales (Figura 1.6) (Riva, 2014). En consecuencia, el proceso de extracción de hidrocarburos a partir de reservorios no convencionales requiere

de una etapa adicional a las extracciones convencionales, llamada estimulación hidráulica, más conocida como “*fracking*”.

a)



b)

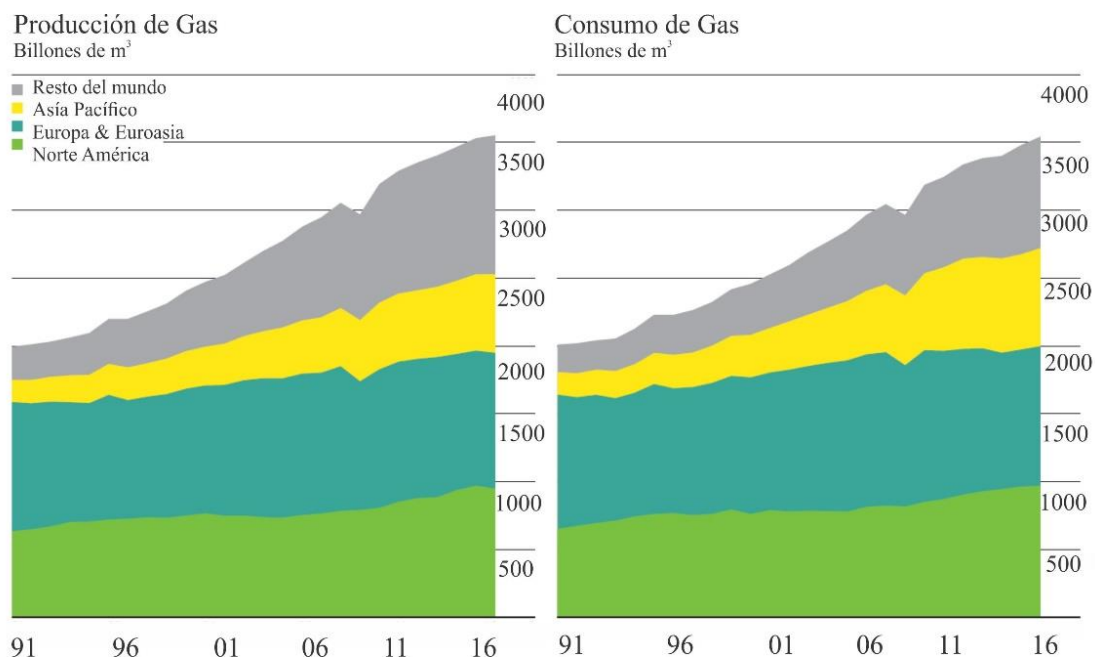


Figura 1.4. Producción y consumo mundial de: a) petróleo y b) gas, “BP Statistical Review of World Energy” (Energy, 2016).

Categoría	País	“Shale oil” Billones de barriles	
1	Rusia	75	
2	U.S. ¹	58	(48)
3	China	32	
4	Argentina	27	
5	Libya	26	
6	Venezuela	13	
7	Mexico	13	
8	Pakistan	9	
9	Canada	9	
10	Indonesia	8	
	Total	345	(335)

Categoría	País	“Shale gas” Trillones de ft ³	
1	China	1.115	
2	Argentina	802	
3	Algeria	707	
4	U.S. ¹	665	(1,161)
5	Canada	573	
6	Mexico	545	
7	Australia	437	
8	South Africa	390	
9	Russia	285	
10	Brazil	245	
	Total	7.299	(7.795)

¹ Estimaciones EIA, () estimaciones ARI (Advanced Resources International)

Tabla 1.1. Principales países con reservas no convencionales (EIA, 2013).



Figura 1.5. Cuencas Argentinas de “shale oil” y “shale gas” (EIA, 2013).

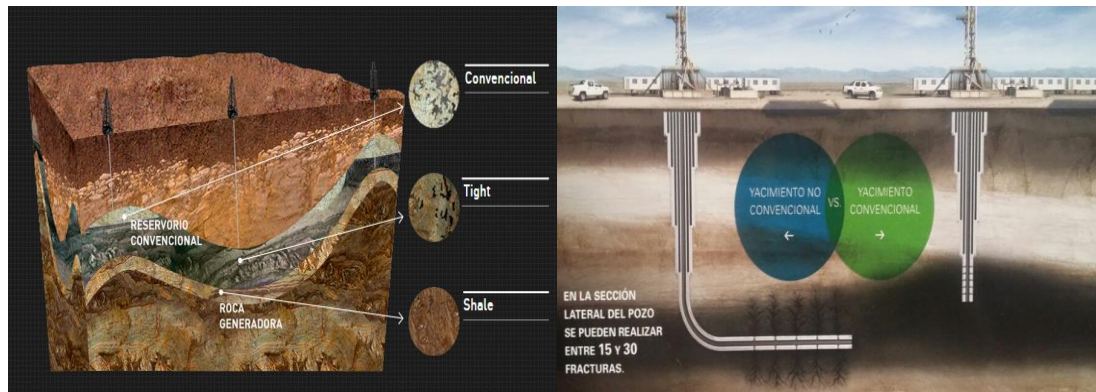


Figura 1.6. Reservorios no convencionales vs convencionales, [página web de Yacimientos Petrolíferos Fiscales S.A. (YPF), Argentina (<http://www.ypf.com/energiaypf/paginas/que-es-shale.html>)].

En general la operación de extracción de hidrocarburos, se lleva a cabo mediante cuatro etapas principales: exploración, perforación, terminación y producción. La *exploración* consiste en realizar diferentes estudios sobre las características del suelo a fin de detectar el área más propicia para la explotación del hidrocarburo. En esta etapa se emplean métodos muy variados desde estudios geológicos de las formaciones rocosas que están aflorando en la superficie hasta la observación indirecta a través de diversos instrumentos y técnicas de exploración (levantamientos aéreos y por satélite, exploración geológica superficial, geofísica, gravimétrica y magnética). La etapa de *perforación* consiste en perforar y formar el pozo a través de una herramienta mecánica para la posterior extracción del hidrocarburo. Es considerada como una de las etapas más importantes, pues su buena implementación permite lograr las condiciones necesarias para que el pozo sea estable durante la producción. La etapa de *terminación* engloba principalmente el aislamiento de los acuíferos presentes en la formación e incluye la cementación, el arreglo de tuberías del fondo y del equipo necesario para posibilitar la posterior producción del pozo. Cabe resaltar que la calidad de la terminación puede también afectar de manera significativa la producción. Finalmente, en la fase o etapa de *producción* los hidrocarburos drenan desde un campo de gas o petróleo, presentando varias subetapas que van desde la producción primaria hasta la terciaria dependiendo del pozo y de los requerimientos de producción. Luego del proceso de extracción, se realiza la refinación del hidrocarburo mediante técnicas especializadas que varían de acuerdo a su aplicación (Bronstein et al., 2015; Zendehboudi y Bahadori, 2016).

1.2. Etapa de perforación durante la explotación de petróleo

La perforación se realiza en general mediante la rotación de una sarta de perforación y la aplicación de una fuerza de empuje en el fondo por medio de una barrena (Figura 1.7). Para el desarrollo de la operación se inyecta un fluido a alta presión en la tubería que conforma la sarta, el cual debe tener ciertas propiedades para cumplir funciones específicas. El fluido inyectado desciende por la sarta hasta la barrena o trépano, y es expulsado a través de la misma hacia la región anular entre el pozo y la tubería. Una de las funciones más importantes del fluido utilizado es el transporte y la suspensión de los recortes que se van generando a medida que se perfora. Por lo tanto, el fluido debe exhibir a la salida de la barrena, caracterizada por las altas velocidades de deformación, una baja viscosidad asegurando la no obstrucción de las boquillas, y una alta viscosidad a las bajas velocidades de deformación presentes en la región anular cuando no hay circulación y se está en condiciones cuasiestáticas, garantizando el sostenimiento de los recortes. Cuando el fluido está en la superficie, pasa por un equipo de control de sólidos y se recircula nuevamente a la sarta de perforación. El diseño de los accesorios de la columna perforadora depende de los requerimientos dados por la formación a perforar (Energy API, 2001; Guo y Liu, 2011; Hossain y Al-Majed, 2015; Zendehboudi y Bahadori, 2016). El objetivo final de esta etapa es obtener un pozo con las mejores condiciones desde el punto de vista técnico y al menor costo posible.

Como se indicó previamente, la explotación de hidrocarburos provenientes de reservorios no convencionales requiere la implementación de la fractura hidráulica, una vez culminada la perforación. La fractura hidráulica o “*fracking*” es una técnica de estimulación utilizada desde finales de la década de 1940 para aumentar la producción de hidrocarburos en formaciones de baja permeabilidad. Luego de realizar la perforación horizontal, el entubado y el cementado del pozo, a una profundidad mayor a 2000 m, se realizan detonaciones controladas dentro de la tubería de acero por medio de “jets” que traspasan la tubería, fisurando la formación hasta unos 30 cm, y marcan el camino para extender las fracturas hasta los 200 m. A continuación, se inyecta un fluido de fractura en el pozo a una presión lo suficientemente elevada para superar la presión normal de la formación perforada, creando las vías necesarias por las cuales los hidrocarburos fluyen de manera natural (Scotchman, 2016; Zendehboudi y Bahadori, 2016). Dicho fluido está diseñado con 95% de agua, 4,5% de agentes apuntalantes (arena y cerámicos) y 0,5% de aditivos químicos (Caenn et al., 2017).

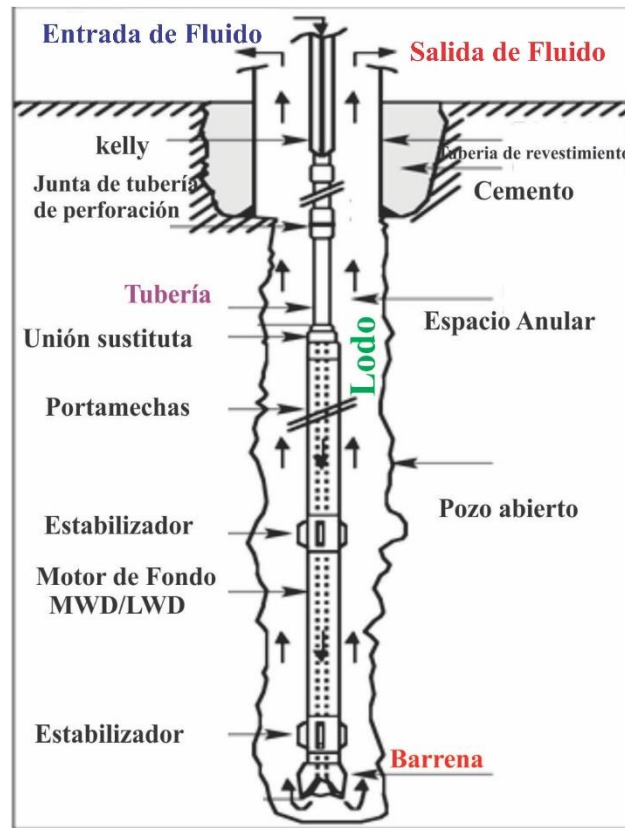


Figura 1.7. Esquema de la operación de perforación, “Manual de Fluidos de Perforación” (Energy API, 2001).

1.3. Fluidos de perforación

Los fluidos de perforación se definen como una suspensión conformada por una fase líquida, sólidos inorgánicos y aditivos (Aftab et al., 2017). Son sistemas dinámicos, ya que sus propiedades cambian constantemente en respuesta a las condiciones impuestas mientras el pozo está siendo perforado. El diseño y la composición de tales fluidos están determinados por las características de la formación y los aditivos disponibles. Los fluidos también deben cumplir otros requisitos fisicoquímicos, económicos y ambientales (Caenn et al., 2011).

1.3.1. Funciones de los fluidos de perforación

Entre las principales funciones de los fluidos de perforación se pueden citar las siguientes:

- *Evitar la entrada de fluidos (petróleo, gas o agua) de las rocas permeables y minimizar las fracturas en el pozo.* Estas funciones se controlan mediante la densidad del fluido y la densidad circulante equivalente (ECD). La ECD es una

combinación de la densidad real del fluido con la caída de presión en el espacio anular, necesaria para bombear el fluido hasta el pozo.

- *Transportar los recortes desde el fondo del pozo hacia la superficie*, para lo cual se deben tener perfiles de viscosidad que aseguren una buena eficiencia en el transporte y en la posterior separación de los recortes.
- *Suspender los sólidos, generalmente materiales de alta densidad*. El comportamiento reológico, en especial la tixotropía y la resistencia o esfuerzo de gel de los fluidos se controlan para minimizar la sedimentación de los recortes en condiciones de flujo estático y dinámico.
- *Formar una torta de filtrado delgada y de baja permeabilidad* que selle los poros y otras aberturas de las formaciones, y que impida la invasión del fluido hacia la formación.
- *Mantener la estabilidad de las secciones no perforadas del pozo*. Se deben tener en cuenta la interacción fluido-formación, como así también los factores mecánicos para conservar la integridad de las paredes del pozo.

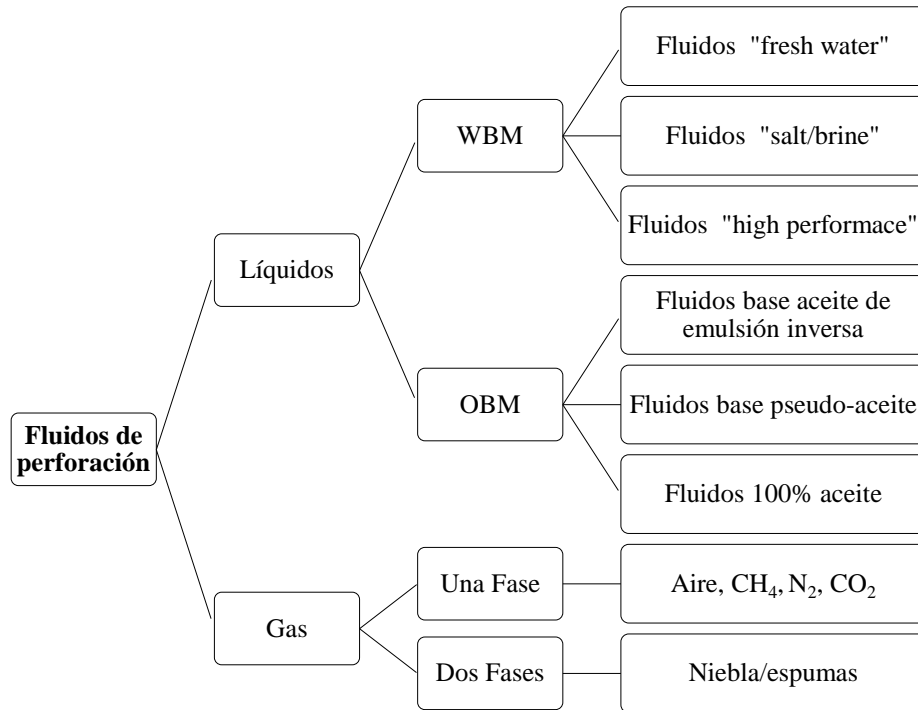
Además de las funciones mencionadas, el fluido debe contribuir a reducir la fricción entre las herramientas y la formación, minimizar el impacto sobre el medio ambiente, enfriar y lubricar las herramientas, promover potencia hidráulica, prevenir la corrosión, ser compatible con las herramientas de perfilaje, y permitir la obtención de la información de las formaciones perforadas, es decir, no debe interferir con la toma de registros (ASME Shale Shaker Committee, 2011; Fink, 2015).

1.3.2. Composición y clasificación de los fluidos de perforación

Los fluidos de perforación están compuestos por: i) una fase continua o base del fluido, que puede ser líquida (acuosa, no acuosa) o gaseosa; ii) sólidos en suspensión reactivos o inertes; y iii) aditivos que presentan funciones específicas para el control de una o más de las propiedades requeridas, tales como la densidad, el comportamiento reológico, la pérdida de fluido y la reactividad química, entre otros (Caenn et al., 2017).

Los fluidos de perforación son generalmente clasificados de acuerdo a su base o fase continua en fluidos en base aceite (OBM), fluidos en base agua (WBM), o fluidos en base gas, dependiendo si la fase continua es aceite (diesel, aceite mineral o aceite

sintético), agua o salmuera, o un gas (gas natural, nitrógeno o CO₂), respectivamente (Esquema 1.1).



Esquema 1.1. Clasificación de los fluidos de perforación (Caenn et al., 2017).

1.3.2.1. Fluidos en base aceite (OBM)

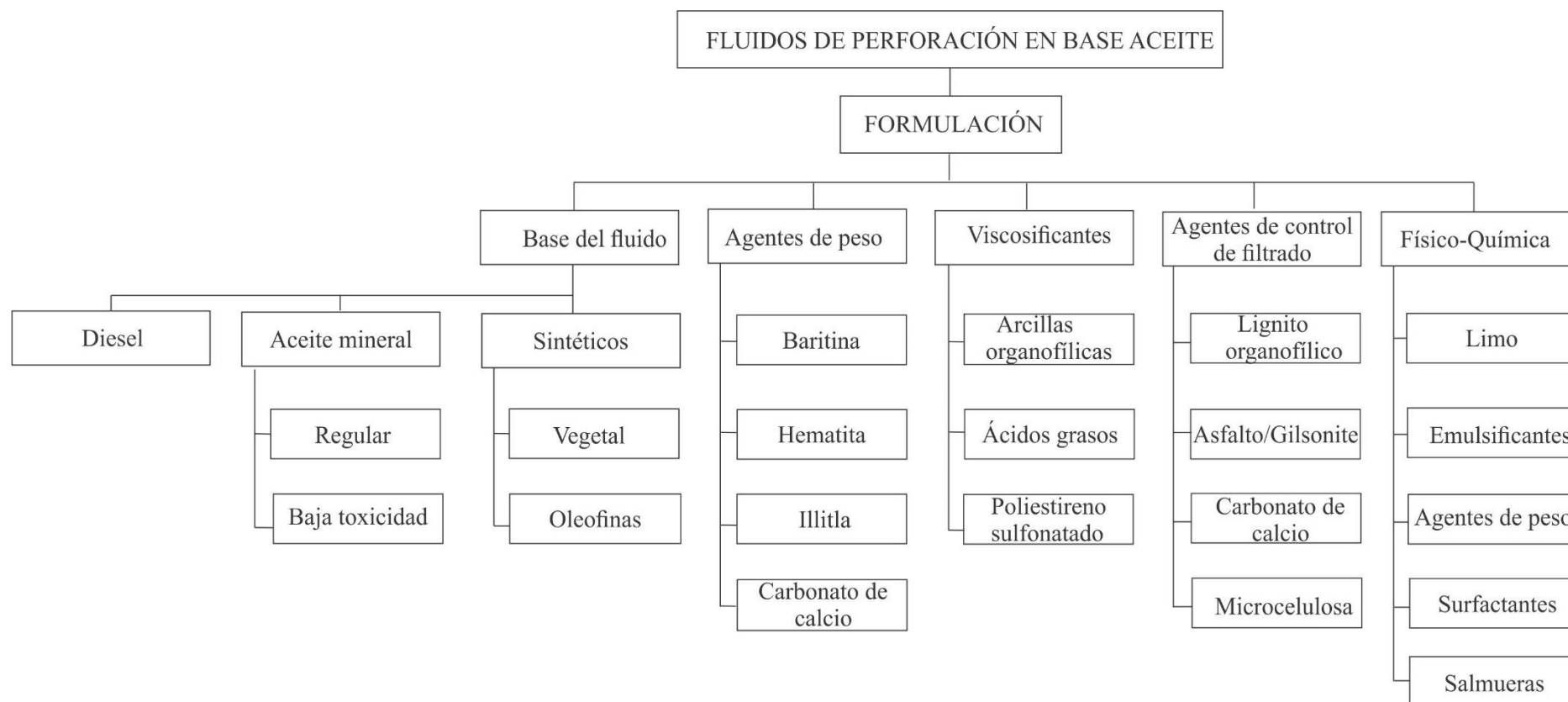
Los fluidos en base aceite se formularon inicialmente utilizando petróleo crudo, aceites refinados y diesel (Swan, 1923). Estos OBMs exhibían desventajas asociadas a la imposibilidad de manejar concentraciones de agua superiores al 10%. Por ello, en 1950 se desarrollaron OBMs de emulsiones inversas con un 40 o 50% de agua, conteniendo además aditivos específicos (emulsificantes, agentes de peso, y arcillas organofílicas) con el fin de contrarrestar el efecto del agua, y mantener las propiedades del fluido (Simpson et al., 1961; Jordon et al., 1965).

A partir de 1980, se establecieron nuevas normas y reglamentos ambientales que impidieron el uso de OBMs en operaciones “*offshore*”, específicamente los basados en diesel y aceites minerales (Bennett, 1984; Ayers et al., 1985). Esto impulsó el desarrollo de un nuevo tipo de OBM, llamado fluido de perforación no acuoso (NADF), que presentaba baja toxicidad (Boyd et al., 1985). La base usada para formular un NADF incluía aceite mineral de baja toxicidad y materiales sintéticos como los alcanos, las olefinas y los ésteres.

En la actualidad, los OBMs se utilizan para una amplia variedad de aplicaciones donde la estabilidad y la inhibición de la formación son necesarias, como pozos de alta temperatura ($> 93\text{ }^{\circ}\text{C}$) y profundos ($> 4.900\text{ m}$), formaciones no consolidadas y formaciones tipo “*shale*”. En general, los OBMs se aplican en pozos direccionales y pozos horizontales (Hossain y Al-Majed, 2015), presentan ventajas tales como buenas propiedades reológicas a altas temperaturas ($260\text{ }^{\circ}\text{C}$), alta capacidad de inhibición, eficiencia contra la corrosión, buenas características de lubricación, mayores puntos de ebullición, y bajos puntos de congelación. Sus desventajas se relacionan con los altos costos de diseño y operación y su impacto ambiental relacionado con la contaminación de suelos y aguas (Apaleke et al., 2012).

Los OBMs se clasifican en tres clases: i) fluido en base aceite de emulsión inversa, ii) fluido en base pseudo-aceite y iii) fluido totalmente en base aceite. Un fluido en base aceite de emulsión inversa es una emulsión de agua en aceite, típicamente con salmuera de cloruro de calcio (CaCl_2) como fase emulsionada y diesel o aceite mineral como fase continua. Los componentes básicos de un fluido típico de emulsión inversa son aceite, agua, emulsionantes, agentes humectantes, arcillas organofílicas y cal. El contenido de agua es del 5 al 50%. Los fluidos en base pseudo-aceite son costosos y se han diseñado para reducir el problema ambiental de los OBMs convencionales. El fluido sintético a base pseudo-aceite se define como un fluido que emplea compuestos de menor toxicidad basados en alfa oleofinas, éteres, acetales, alcanos y ésteres derivados de aceites vegetales. Finalmente, los fluidos totalmente en base aceite son fluidos con bajo contenido de agua ($< 5\%$) (Hossain y Al-Majed, 2015).

En el Esquema 1.2 se presenta una formulación general de los OBMs. Cabe destacar que el esquema muestra una formulación general e indica los aditivos comúnmente utilizados. Sin embargo, dicha composición puede variar de acuerdo a las características de la formación y a los aditivos disponibles.



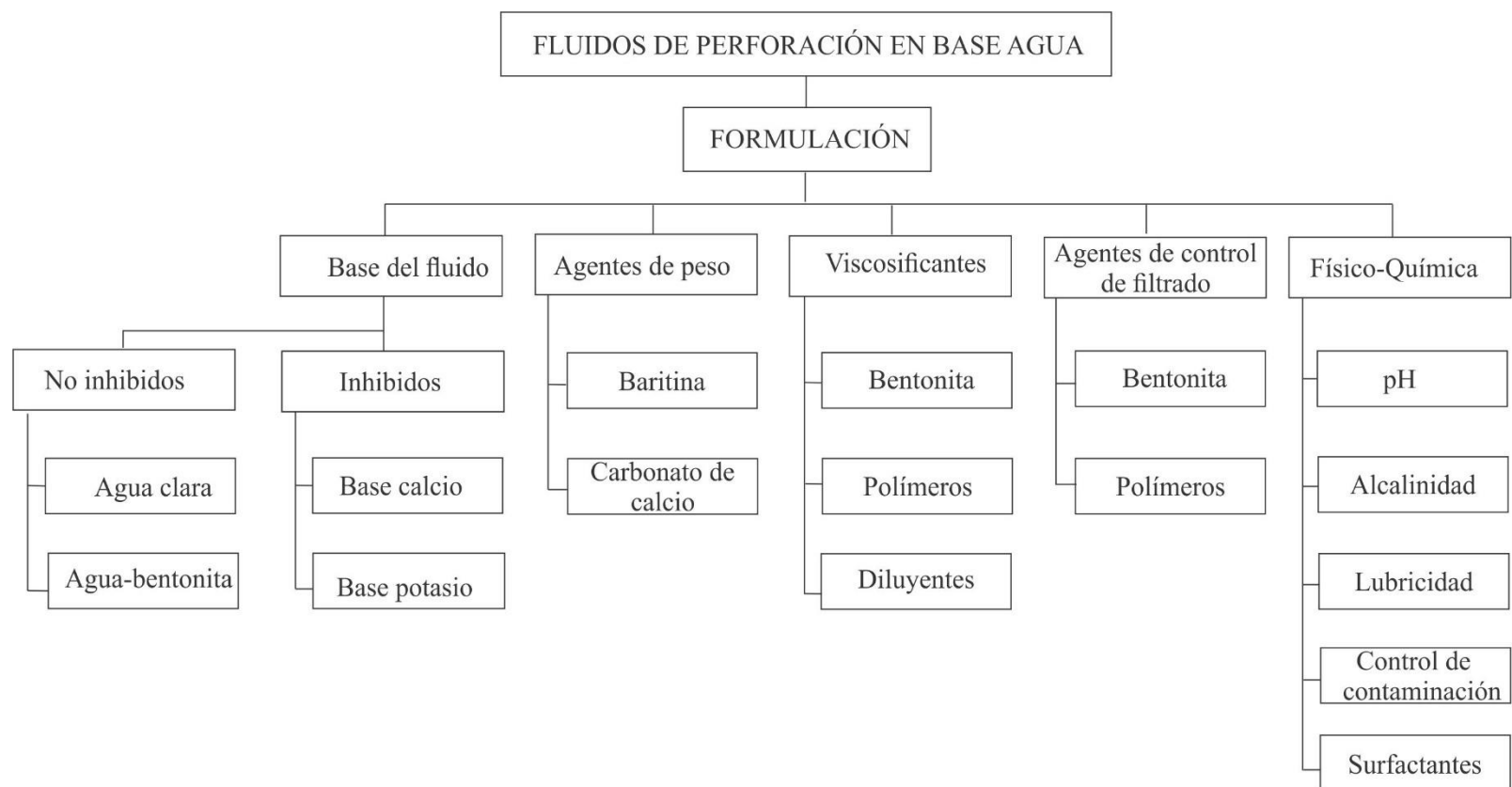
Esquema 1.2. Formulación general de OBMs (Caenn et al., 2017).

1.3.2.2. Fluidos en base agua (WBM)

El agua fue el primer fluido utilizado en la operación de perforación (Brantly, 1961). Los egipcios utilizaron agua para eliminar los recortes de los pozos perforados con brocas rotatorias manuales (Brantly, 1971). A través de una patente, Robert Beart (1845) propuso que los recortes de los pozos que se perforaban podían eliminarse con agua (Beart, 1845). Fauvelle (1846) reportó el bombeo de agua a través de una barra perforadora para llevar los recortes desde el fondo del pozo a la superficie. En 1887, en Estados Unidos (EE.UU) se creó una patente, cuyo desarrollo consistía en un fluido conteniendo una mezcla de agua y plásticos en suspensión, para eliminar los recortes y formar una capa impermeable a lo largo de la pared del pozo (Chapman, 1890). Alrededor de 1901, se propuso la adición de arcillas al agua para la estabilización de pozos en formaciones inestables (Knapp, 1916). En 1922, el aumento de las actividades de perforación, la demanda de fluidos y la necesidad de aumentar su densidad para el control de la presión, impulsaron la incorporación de barita (Stroud, 1925). En 1928 se implementó el uso de minerales de hierro y bentonita (BT) como agentes de carga de fluido. Sin embargo, los inconvenientes debido a la sedimentación de los minerales pesados en algunos fluidos reestablecieron la necesidad de un agente defloculante (diluyente). En 1938, T.B Wayne (Parsons, 1932) introdujo el primer agente diluyente para fluidos, Stabillite^R (una mezcla de extracto de corteza de castaño y aluminato de sodio). Otro de los defloculantes de fluido más antiguos fue el extracto de quebracho propuesto por Fischer en una patente de EE.UU. (Fischer, 1951). Finalmente, en 1947, se introdujeron dispersantes como leonardita, lignina, y lignito en reemplazo parcial del extracto de quebracho, a causa de las limitaciones impuestas por la segunda guerra mundial.

En la actualidad los WBMs son utilizados por sus características ambientales más benignas. Con respecto al diseño de los WBMs, estos sistemas pueden ser formulados utilizando agua dulce o salmuera. Los sólidos presentes consisten en arcillas y coloides orgánicos agregados para proporcionar las propiedades viscosas y de filtración necesarias. Se agregan minerales pesados, generalmente barita, para aumentar el peso del fluido. Los sólidos de la formación o “*cuttings*” se dispersan en el fluido durante la perforación (Caenn et al., 2011). En el Esquema 1.3 se presenta una composición típica de los WBMs.

Algunas limitaciones de estos sistemas en base agua, son la capacidad para disolver sales que provocan un aumento no deseado de la densidad, las interferencias con el flujo de petróleo y gas a través de un medio poroso, la desintegración y la dispersión de las arcillas altamente hidrofílicas causando inestabilidad en el pozo, la estabilidad bajo condiciones de alta temperatura y presión (HTHP), y la corrosión de las herramientas de perforación. Entre sus ventajas se destacan su costo y rentabilidad, su impacto ambiental, y su capacidad en favorecer una mayor velocidad de penetración de la barrena (Apaleke et al., 2012).



Esquema 1.3. Formulación general de WBM's (Caenn et al., 2017).

1.3.2.3. Fluidos de perforación en base gas

Los fluidos de perforación en base gas, llamados fluidos de aire o gas, se utilizan para limpiar los recortes del pozo a alta velocidad. Su base puede ser gas seco, niebla (en la que se transportan en la corriente de aire, gotas de agua presentes en la formación), espuma (en la que las burbujas de aire están rodeadas por un film de agua que contiene un agente estabilizador), o espuma de gel (en la que la espuma contiene agentes de refuerzo de film, tales como polímeros orgánicos o BT). En la forma más simple, los fluidos en base gas, emplean gas seco, ya sea aire, gas natural (principalmente metano), nitrógeno, dióxido de carbono. Se destacan por su alta velocidad de penetración, buena limpieza del pozo, minimización a la pérdida de circulación, alta disponibilidad, rápida velocidad de perforación en áreas de rocas duras, mínimo riesgo de daño sobre la formación, y por promover una buena performance a la sarta perforadora. Sin embargo, en los sistemas a base gas existe riesgo de explosión, alta corrosividad por la presencia del CO₂, y dificultad para transportar los recortes en formaciones con alto contenido de agua (Apaleke et al., 2012).

1.3.3. Aditivos en los fluidos de perforación

Como se discutió previamente, existen varias clases de fluidos de perforación empleados en la industria. Cada uno tiene varias subcategorías en función de sus características, aditivos o tipos de las arcillas. La amplia variedad de aditivos utilizados refleja la complejidad de los sistemas que se encuentran actualmente en uso. Dichos aditivos pueden dividirse en: i) aditivos para WBM y ii) aditivos para OBM.

1.3.3.1. Aditivos para WBMs

Los aditivos empleados en WBMs se describen en términos de sus funciones, según:

- *Agentes de peso*

Los agentes de peso también son llamados aditivos de control de densidad. La barita ha sido utilizada como agente de peso en fluidos desde 1920 (Caenn et al., 2017) y se prefiere debido a su alta densidad, bajo costo de producción, baja abrasividad y facilidad de manejo. *La hematita* (Fe₂O₃), *ilmenita* (FeTiO₃), *galena* (PbS), *calcita* (CaCO₃), *óxido de zirconio* (ZrO₂), *tetraóxido de manganeso* (Mn₃O₄), *magnetita* (Fe₃O₄), *siderita* (FeCO₃), *dolomita* [CaMg(CO₃)₂], *celestita* (SrSO₄) y las *microesferas de vidrio* también suelen ser utilizados para aumentar la densidad en los fluidos (Ukeles y Grinbaum, 2004; Hossain y Al-Majed; 2015).

- *Aditivos para el control de la pérdida de circulación*

La pérdida de circulación o de retorno es la mayor pérdida de fluido que ocurre durante la perforación, y se debe a la alta permeabilidad de las areniscas, a fracturas naturales e inducidas, y a formaciones cavernosas. Estas pérdidas impactan negativamente en los costos de operación y se controlan mediante *aditivos granulares* (cáscara de nuez, plásticos, piedra caliza, azufre, perlita, cáscaras de semilla de algodón) y *fibrosos* (heno de pradera, aserrín, ladrillo, madera triturada (Hossain y Al-Majed; 2015). Por otro lado, también se emplean algunos *productos provenientes de arroz* (Burts, 1992), *residuos de pulpa de aceites* (Duhon, 1998), *cascos de avena* (House et al., 1991), *espumas de poliuretano* (Glowka et al., 1989), *limo encapsulado* (Walker, 1987), *goma de poli-galactomanano* (Kohn, 1988), y *poliacrilonitrilo hidrolizado* (Yakovlev y Konovalov, 1987). Durante la perforación, también existe otra pérdida de fluido de menor magnitud que ocurre debido a un balance inadecuado entre la presión de la formación y la presión del pozo. Esta pérdida se controla mediante aditivos de control de filtrado que se describen a continuación.

- *Aditivos para el control de filtrado*

Estos aditivos son compuestos que reducen la cantidad de fluido que se pierde a una subsuperficie de la formación por la diferencia de presiones en el fluido y en la formación. Los aditivos de control de filtrado más usados son el *almidón*, *carboximetilcelulosa* (CMC), *poliacrilato de sodio*, *poliacrilamida*, *celulosa polianiónica* (PAC), y *BT* (Ukeles y Grinbaum, 2004; Hossain y Al-Majed; 2015).

- *Aditivos diluyentes o defloculantes*

Originalmente, se usaron diluyentes para reducir la resistencia al flujo y la formación de geles. Sin embargo, el uso actual de los diluyentes es fundamental para el control de pérdida de fluidos. Específicamente se usan para el control de filtrado (reducir el volumen de filtrado y el espesor de la torta de filtrado), contrarrestar los efectos de las sales, minimizar el efecto del agua en las formaciones perforadas, y estabilizar las propiedades del fluido a temperaturas elevadas. Los materiales comúnmente utilizados como diluyentes en los fluidos de perforación a base de suspensión de arcilla son: *taninos de plantas* (quebracho), *materiales ligníticos* (leonardita), *lignosulfonatos*, *fosfatos*, *polímeros sintéticos de bajo peso molecular solubles en agua*, y *ácidos insaturados*

(como ácido acrílico y ácido maleico) con sus respectivos contraiones (Bouchut et al., 1992; Hossain y Al-Majed, 2015).

- *Aditivos viscosificantes*

La BT, las arcillas de atapulgita, las mezclas de metales inorgánicos y diferentes polímeros son los agentes viscosificantes más ampliamente utilizados. Estos viscosificantes forman suspensiones coloidales en agua, aumentan la viscosidad, la tensión de cedencia y la resistencia de gel. Específicamente, los aditivos poliméricos cumplen varias funciones ya que además de modificar la viscosidad, simultáneamente pueden controlar las propiedades de filtración, estabilizar las lutitas y crear o prevenir la floculación de la arcilla. Entre los materiales poliméricos más utilizados se destacan: CMC, PAC, *goma xantana* (XGD), *hidroxietilcelulosa* (HEC), *goma guar*, *quitosano*, *escleroglucano* y *polímeros sintéticos* (poliacrilatos y poliacrilamida) (Hossain y Al-Majed, 2015; Aftab et al, 2017; Caenn et al., 2017).

- *Aditivos para el control de pH*

El pH afecta varias características del fluido, incluyendo la detección y tratamiento de contaminantes tales como cemento y carbonatos solubles, la solubilidad de muchos diluyentes o iones metálicos divalentes, como calcio y magnesio, y propiedades químicas como la corrosión. Como ejemplos de aditivos usados para el control de pH pueden citarse: *hidróxido de sodio* (NaOH), *hidróxido de potasio* (KOH), *hidróxido de calcio* [Ca(OH)₂], *bicarbonato de sodio* (NaHCO₃) e *hidróxido de magnesio* [Mg(OH)₂], siendo el NaOH el aditivo comúnmente más empleado (Hossain y Al-Majed, 2015).

- *Aditivos para el control bactericida*

Los fluidos contienen en su formulación polímeros basados en azúcares que proporcionan una fuente de alimento efectiva para las poblaciones bacterianas, lo cual puede conducir a la degradación directa del fluido. Además, el metabolismo bacteriano puede generar productos nocivos tal como el sulfuro de hidrógeno. Se emplea cloro como aditivo para destruir las bacterias una vez que el pozo es completado. También se han empleado otros compuestos como el *ácido ditiocarbámico*, el *ácido hidroxámico*, e *isotiazolinonas* (Caenn et al., 2017).

- *Aditivos lubricantes*

Durante la perforación se utilizan sustancias lubricantes en el sistema fluido para reducir la fricción entre el pozo y la sarta de perforación. Esto es esencial en pozos altamente desviados y horizontales. Los aditivos lubricantes comúnmente utilizados son *aceites* (diesel, aceites minerales, aceites de origen animal o vegetal), *surfactantes*, *grafito*, *asfalto*, *gilsonita*, *isobuteno*, *disulfuro de molibdeno*, *fosfolípidos*, *parafinas*, *olefinas*, *polialfaolefinas*, *polialquilenglicoles*, *perlas de vidrio*, y *polioles refinados* (Caenn y Chillingar, 1996; Kania et al., 2015; Caenn et al., 2017).

- *Aditivos estabilizadores del “shale”*

Los inconvenientes de inestabilidad de las lutitas se encuentran comúnmente al perforar secciones altamente hidratables. Los estabilizadores de lutitas comúnmente usados son *polímeros de alto peso molecular*, *hidrocarburos*, *sales de potasio* (KCl) y *calcio* (CaCl₂), *glicoles* (Hossain y Al-Majed, 2015), *látex poliméricos* (Stowe et al., 2002), *aldehído pirúvico* y *triamina* (Crawshaw et al, 2002), *poliacrilamida parcialmente hidrolizada* (PHPA) (Patel et al., 1995), *sales cuaternarias de amonio* (Kippie y Gatlin, 2009), *polímeros ramificados* (copolímero de estireno y anhídrido maleico sustituido) (Smith y Balson, 2000), *asfalto sulfonado* (Huber et al., 2009), *polioxialquilenos amina* (Patel et al, 2007a), *polivinilacrilato* (PVA) (Patel et al., 2007a), *polímeros catiónicos* (copolímero de acrilato o acrilamida con amonio), *compuestos refinados polihidroxilados*, *poliglicéridos*, *poliglicoles* y *glucósidos* (Caenn and Chillingar, 1996), *poliaminoácidos* y *diaminas etoxiladas* (Patel et al., 2007a).

- *Aditivos removedores de contaminantes*

Varias sustancias pueden entrar en el fluido y causar un efecto adverso reduciendo su eficiencia. Los contaminantes más comunes son calcio, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y oxígeno. El calcio (Ca²⁺) puede provenir del cemento, el yeso, la cal o el agua salada y reducir las propiedades de viscosidad de la BT. Por lo general, se elimina de los fluidos de agua dulce añadiendo *soda ash* (Na₂CO₃), formando CaCO₃ insoluble. Además, se usa *hidróxido de calcio* [Ca(OH)₂] para remover el CO₂ presente en las formaciones y *sulfito de sodio* (Na₂SO₃) para eliminar el O₂ a fin de evitar la corrosión de la tubería de acero (Hossain y Al-Majed, 2015).

- *Aditivos inhibidores de la corrosión*

La corrosión y la deposición a escala son los dos problemas más costosos en las industrias petroleras. Se han usado varios agentes inhibidores de la corrosión, tales como, *amidas e imidazolinas, sales de moléculas nitrogenadas con ácidos carboxílicos* (ácidos grasos y ácidos nafténicos), y *aminas polioxiladas* (Caenn et al., 2017).

1.3.3.2. Aditivos para OBM

Algunos aditivos utilizados en los WBM también son usados en los OBM, como son los *agentes de peso* (barita, hematita, illita, carbonato de calcio), los *viscosificantes* (BT), y los *removedores de contaminación*. Sin embargo, se deben adicionar aditivos especiales para alcanzar las propiedades necesarias en el desarrollo de la perforación, tales como los que se indican a continuación (Hossain y Al-Majed, 2015).

- *Emulsificantes*

Los *ácidos grasos de calcio o magnesio, poliaminas y amidas* (Ukeles y Grinbaum, 2004; Hossain y Al-Majed, 2015) se usan con frecuencia como emulsificantes para fluidos en base aceite. Estas sustancias actúan en la interfaz entre el aceite y las gotas de agua. Los niveles de emulsificación se mantienen en exceso para actuar contra la posible contaminación de agua y sólidos de la formación.

- *Surfactantes*

Los surfactantes son usados para controlar las propiedades interfaciales. Los *alquilfenoles etoxilados*, los *ésteres*, y el *polióxido de etileno*, son clases de tensioactivos que se han utilizado ampliamente en la industria de los fluidos de perforación (Getliff y James, 1996). Adicionalmente, las *arcillas organofílicas* tratadas con surfactantes catiónicos biodegradables son usadas para evitar la acumulación del surfactante en el ambiente (Miller, 2009).

- *Arcilla organofílica*

Este tipo de arcillas son arcillas tratadas químicamente para favorecer la compatibilidad con el aceite, promover la estabilidad de la suspensión y mantener la viscosidad en valores adecuados (Hermoso et al., 2014).

- *Limo*

El *limo* es un aditivo necesario para la reacción con los emulsificantes, actuando en el desarrollo de la interfaz de agua-aceite. También es útil para eliminar algunos contaminantes presentes en la formación tales como el CO₂ y el H₂S (Schlumberger Company, 2018).

- *Control de viscosidad*

Se puede encontrar una viscosidad excesiva en un fluido en base aceite debido a la gran cantidad de sólidos en suspensión. A fin de conservar las propiedades reológicas se agregan agentes humectantes y emulsificantes. Por el contrario, se agrega viscosificantes tales como BT tratada orgánicamente para aumentar la viscosidad (Fakoya y Ahmed, 2018) tal como se indicó previamente.

- *Control de filtración*

En general, el fluido en base aceite tiene excelentes propiedades de filtración y requiere pocos aditivos de control de filtración. Sin embargo, cuando se presenta una pérdida adicional de fluido, se pueden usar *asfalto, polímeros, óxido de manganeso y lignito tratado con aminas* (Hossain y Al-Majed, 2015).

- *Control de densidad*

Para controlar la densidad de un fluido en base aceite, se emplea la *barita*. Además, se usa el *carbonato de calcio* (CaCO₃) cuando se requiere una densidad de fluido relativamente baja (Hossain y Al-Majed, 2015).

- *Control de pH*

En general, el *limo* también se usa para mantener la alcalinidad de los OBM en un nivel aceptable. En general, se requiere un pH alto (8,5 a 10,0) a fin de controlar la corrosión y obtener el mejor rendimiento de los emulsificantes (Hossain y Al-Majed, 2015).

- *Contenido de agua*

El contenido de agua de los fluidos en base aceite debe mantenerse dentro de ciertos límites. Cuando la temperatura del fluido es alta, se produce evaporación del agua. Las pérdidas por evaporación pueden evitarse para prevenir la viscosidad excesiva en el OBM, mediante el uso de *emulsificantes de savia de árbol, ácidos grasos de calcio o*

magnesio, o de ácido nafténico (Health y Safety Executive, 2000; Ukeles y Grinbaum, 2004).

1.4. Propiedades de los fluidos de perforación

1.4.1. Densidad

La densidad es una propiedad del fluido cuya función principal es mantener la presión hidrostática de la columna de perforación en valores adecuados para evitar la invasión de los fluidos de la formación. Esto se logra con una presión de la columna mayor a la presión de poro (definida como la presión ejercida por los fluidos contenidos en los poros de la formación). Además, la diferencia de presiones promueve la formación de una torta de filtrado delgada y con baja permeabilidad en las paredes del pozo que evita la pérdida de fluido como se discutió anteriormente. Por otro lado, la densidad del fluido también contribuye a la suspensión y al transporte de los recortes generados y a la velocidad de la perforación. Sin embargo, una excesiva densidad incrementa la presión en las paredes del pozo a valores tales que puedan generar una falla por tensión (fractura inducida).

1.4.2. Propiedades de flujo

Las propiedades de flujo de los fluidos de perforación cumplen un rol vital en el desarrollo de la perforación. Estas propiedades son principalmente las responsables de la remoción de los recortes de perforación, pero también influyen en el progreso de la operación. Una inadecuada performance del fluido puede ocasionar serios problemas tales como pérdida de circulación, reducción de la velocidad de penetración, atascamiento de la tubería, ampliación del pozo formado, entre otras.

Dependiendo de la fluidodinámica del sistema, hay dos clases de regímenes de flujo: el flujo laminar el cual prevalece a bajas velocidades y es altamente dependiente de las fuerzas viscosas, y el flujo turbulento gobernado fundamentalmente por las fuerzas inerciales.

La relación entre la tensión y la velocidad de deformación es una medida de la resistencia al flujo del fluido y determina el comportamiento reológico, que puede ser newtoniano o no newtoniano. En los fluidos newtonianos la relación entre la tensión y la velocidad de deformación es constante, e igual a la viscosidad (que sólo varía con la temperatura y presión). En los fluidos no newtonianos esta relación no es constante, depende de la velocidad de deformación y se denomina viscosidad aparente. En los

fluidos no newtonianos la viscosidad aparente puede disminuir o aumentar con la velocidad de deformación, siendo llamados pseudoplásticos y dilatantes, respectivamente. Por otra parte, puede existir dependencia con el tiempo. En este caso los fluidos se clasifican en tixotrópicos y reopéticos, si la viscosidad disminuye o aumenta en función del tiempo, respectivamente. Generalmente, los fluidos de perforación tienen un comportamiento pseudoplástico, al mismo tiempo que presentan características tixotrópicas.

Si bien un fluido puede ser formulado para exhibir propiedades adecuadas, dichas propiedades son difíciles de mantener durante la perforación a causa de la dispersión de los sólidos en el fluido, la adsorción de agentes de tratamiento por las paredes del pozo, la contaminación por los fluidos presentes en la formación, y las diferencias de temperatura y presión. Por ello, y a fin de controlar las características del flujo, se realizan medidas de parámetros tales como viscosidad plástica, viscosidad aparente, tensión de cedencia, y resistencia o esfuerzo de gel. La *viscosidad plástica* es un parámetro considerado en la industria del petróleo basado en el modelo plástico de Bingham. Es la pendiente de la curva de tensión vs velocidad de deformación que se calcula como la diferencia de lecturas en un viscosímetro Fann 35 a 300 y 600 rpm. Es importante resaltar que la determinación de dicha propiedad sigue un procedimiento estándar y con especificaciones indicadas para dicho viscosímetro.

1.4.3. Propiedades de filtración

La habilidad del fluido para sellar la formación permeable con una torta de filtrado delgada y de baja permeabilidad es otro requisito para lograr una perforación exitosa. Como se indicó previamente la presión del fluido en la columna debe ser mayor a la presión de poro de la formación a fin de evitar la invasión de los fluidos de la formación. Con respecto a la formación de la torta de filtrado, el fluido debe contener algunas partículas de tamaño levemente mayor que las de los poros abiertos de la formación. Estas partículas son conocidas como partículas de puenteo y son atrapadas en la superficie de los poros, mientras las partículas más finas son las primeras en depositarse dentro de la formación. La zona puenteada en la superficie de los poros comienza a atrapar sucesivamente pequeñas partículas y en pocos segundos únicamente la fase continua del fluido puede invadir la formación. La suspensión de partículas finas que entran a la formación mientras se está formando la torta de filtrado es conocida como “*mud spurt*”, y el líquido que entra subsecuentemente es conocido como filtrado.

El control de las propiedades de filtrado está sujeto a ensayos estandarizados por las normas API (American Petroleum Institute) en los cuales se mide el volumen filtrado requerido para formar la torta, la velocidad de filtración y su permeabilidad, entre otras. Es importante destacar que la permeabilidad de la torta depende de la distribución del tamaño de partícula del fluido y de las características fisicoquímicas. Por otro lado, las propiedades de filtración requeridas dependen en gran medida de la naturaleza de la formación a ser perforada.

1.4.4. pH

La acidez o la alcalinidad relativa de un fluido de perforación, expresada por medio del pH, es otra variable de control. Por ejemplo, un fluido hecho con BT y agua dulce debe tener un pH entre 8,0 a 9,0. La contaminación del fluido por el cemento (en el caso que se presente simultáneamente una cementación forzada) puede incrementar el pH por lo que se deben agregar diferentes aditivos para su control.

1.4.5. Capacidad de intercambio catiónico

El ensayo de azul de metileno es usado como indicador de la cantidad de arcillas activas en un sistema fluido o en una muestra de “*shale*”. El ensayo mide la capacidad total de intercambio catiónico de las arcillas presentes y es usado en conjunto con la determinación del contenido de sólidos como una indicación de las características coloidales de las arcillas minerales.

1.4.6. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de los fluidos es medida y controlada para permitir una mejor evaluación de las características de la formación mediante la medición de propiedades físicas obtenidas con los registros eléctricos.

1.4.7. Lubricidad

Una de las funciones de los fluidos de perforación es lubricar la sarta perforadora. La lubricación es especialmente crítica en pozos horizontales y desviados, y es útil para prevenir el atascamiento por presión diferencial o “*wall-sticking*”, que impide el movimiento de la sarta de perforación a lo largo del eje del pozo. Este efecto se produce a causa de las bajas presiones de la formación y/o las altas presiones del pozo.

1.4.8. Corrosividad

La corrosión ha sido una de las principales causas de las fallas en la tubería de perforación. Por esta razón, en el diseño se deben tener en cuenta los efectos corrosivos generados por el fluido, como así también otros efectos secundarios generados por los inhibidores presentes.

1.4.9. Estabilidad térmica

Muchos de los componentes de un fluido se degradan lentamente a altas temperaturas, por lo cual debe evaluarse el efecto del envejecimiento a temperaturas elevadas.

1.5. Aditivos poliméricos presentes en los WBM

Como se indicó anteriormente, los polímeros son aditivos vitales en los WBM por su efecto sobre sus propiedades. Existe una amplia variedad de polímeros empleados con el fin de desempeñar diferentes funciones, incluyendo la modificación reológica (viscosidad y comportamiento reológico a bajas y altas velocidades de deformación), el control de filtrado (modificaciones de la torta de filtrado, minimización a la pérdida de fluido, control de la invasión de los fluidos presentes en la formación), y las características fisicoquímicas (recubrimiento, floculación/defloculación, remoción de contaminantes). Dichas funciones se relacionan con las características estructurales de los polímeros, las cuales determinan la estabilidad térmica, química, y biológica, el tipo y densidad de carga, y las propiedades superficiales.

1.5.1. Clasificación de los aditivos poliméricos

De acuerdo a su origen, los polímeros utilizados en los WBM pueden clasificarse en naturales (derivados de fuentes naturales o de procesos fermentativos), naturales modificados (que incorporan una funcionalidad específica), o sintéticos (obtenidos a partir de un proceso químico y se derivan del petróleo. A continuación, se describen algunos de los polímeros empleados como aditivos en WBM.

1.5.1.1. Polímeros naturales

Polímeros derivados de fuentes naturales

- Almidón

El almidón es una macromolécula constituida por amilosa y amilopectina (Figura 1.8). Se usó por primera vez en la industria del petróleo como agente de control de filtrado (Gray et al., 1942). La mayoría de los almidones para aplicaciones petroleras se obtienen a partir del maíz y la papa, o plantas con alto contenido de almidón (hortalizas). Generalmente, no se dispersa en agua fría, debe ser precalentado en medio acuoso para su posterior dispersión y es altamente susceptible a la degradación bacteriana. La estabilidad térmica del almidón natural es baja (alrededor de 100 °C), siendo mayor para los modificados químicamente, alcanzando una temperatura de 150 °C.

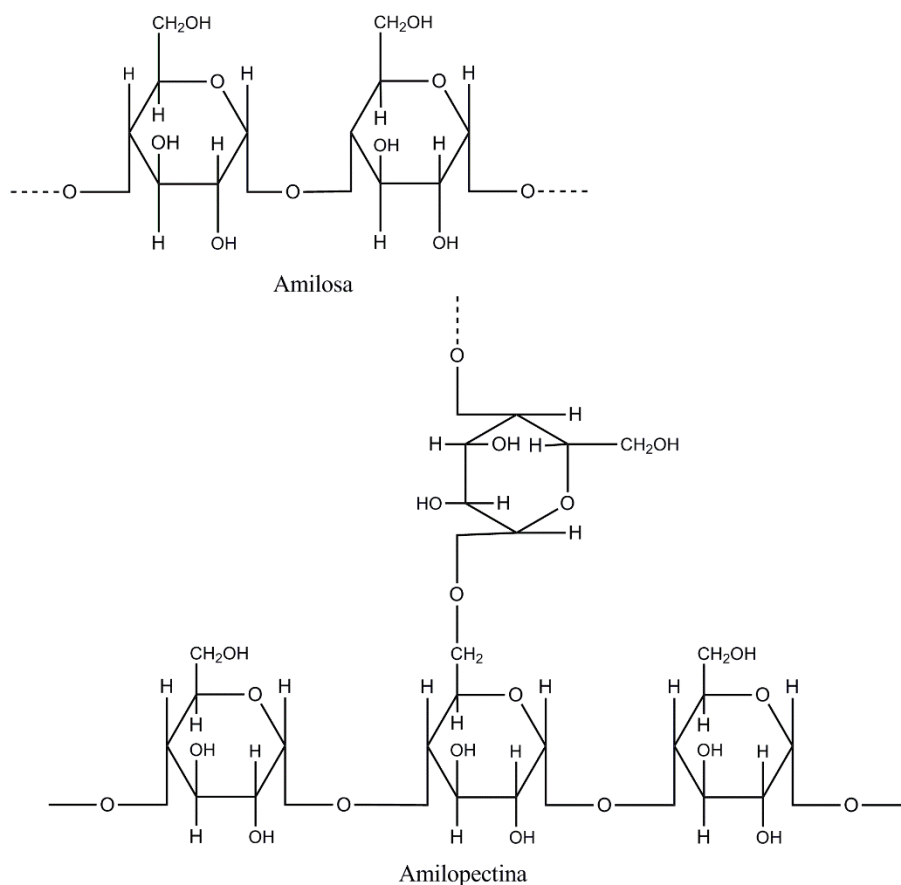


Figura 1.8. Estructura química del almidón.

- *Goma guar*

La goma guar o galactomanano es un polisacárido compuesto por los azúcares galactosa y manosa (Figura 1.9), y se obtiene de la semilla de la planta de guar. El mayor productor de goma guar es India, seguido de Pakistán, Estados Unidos, Australia y países africanos. La goma guar generalmente es utilizada como viscosificante y agente de control de filtrado en WBM's y también se emplea en fluidos de fractura (Robert y Beaker, 1974; Caenn et al., 2017).

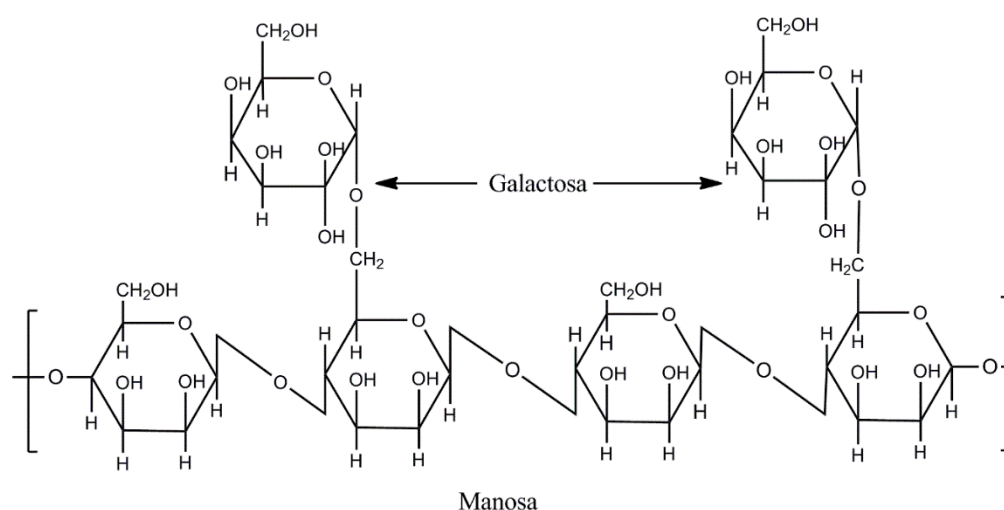


Figura 1.9. Estructura química de la goma guar.

Polímeros derivados de procesos fermentativos

Este tipo de polímeros son polisacáridos fabricados a partir de procesos fermentativos producidos por bacterias u hongos. Tienen estructuras extremadamente complejas con alto peso molecular y son aniónicos. Entre ellos pueden citarse la goma xantana, goma welan, goma diutan y escleroglucano. Son usados en los fluidos de perforación como modificadores reológicos a bajas velocidades de deformación, para suspensión y capacidad de carga de los recortes generados (Caenn et al., 2017).

- *Goma xantana (XGD)*

La goma xantana es un polisacárido con alto peso molecular, de carácter aniónico (Figura 1.10), producido a partir de la fermentación bacteriana de *xanthomonas campestris*. Contiene cadenas laterales y su estructura es mucho más compleja que el almidón, goma guar y la celulosa. Cuando se dispersa, exhibe una disposición molecular

de doble hélice. Tiene alta resistencia a la deformación y buena estabilidad térmica (Navarrete et al., 2000; Imeson, 2012).

Desde su introducción en 1964 la goma xantana ha sido utilizada en la industria petrolera como viscosificante debido a sus propiedades reológicas únicas (Kang y Petti; 1993). Sus aplicaciones incluyen las etapas de perforación, terminación, y es también utilizada en fluidos de fractura. Es un excelente modificador reológico, pues a bajas velocidades de deformación imparte altas viscosidades que contribuyen a la suspensión y el transporte de los “*cuttings*”.

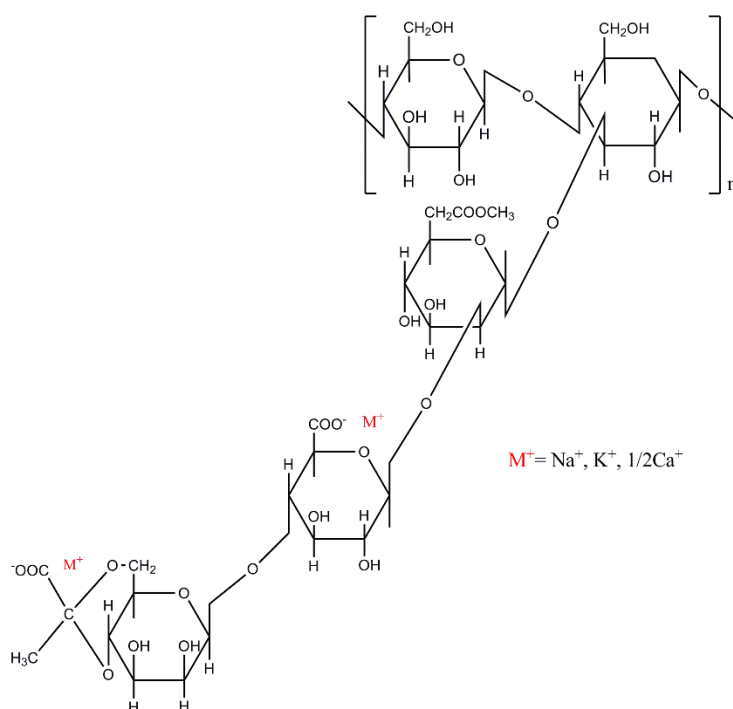


Figura 1.10. Estructura química de la goma xantana.

- *Goma welan*

La goma welan es un exopolisacárido utilizado como modificador reológico. Se produce por fermentación mediante bacterias del género *alcaligenes*. La molécula consiste en unidades repetitivas de tetrasacáridos con ramas simples de L-manosa o L-ramnosa (Figura 1.11). Esta goma exhibe en solución, elevada viscosidad y alta estabilidad térmica, siendo estable en un amplio rango de pH (Caenn et al., 2017).

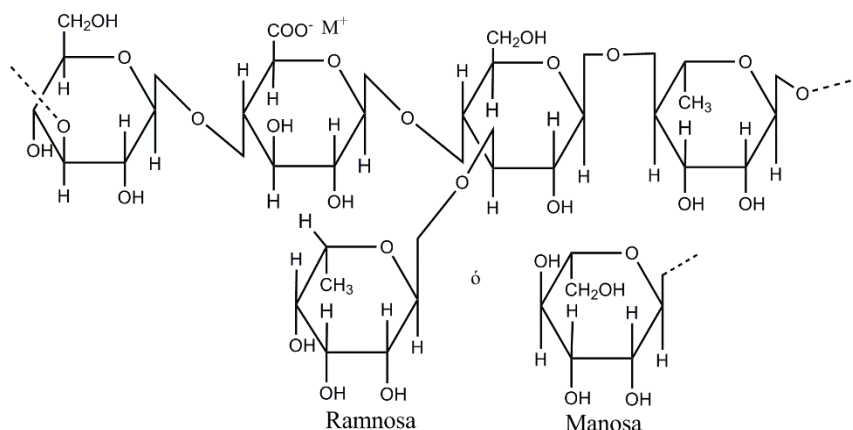


Figura 1.11. Estructura química de la goma welan.

- *Goma diutan*

La goma diutan es un polímero obtenido por fermentación empleando una cepa bacteriana de origen natural del género *sphingomonas* (Figura 1.12). Su estructura química es similar a las gomas xantana y welan pero difiere en su peso molecular. Al igual que la goma xantana, forma una estructura de doble hélice cuando se dispersa. La goma diutan tiene viscosidades más altas, un comportamiento más pseudoplástico y una mayor estabilidad térmica (165 °C) que la goma xantana (Navarrete et al., 2001; Schmidt, 2013).

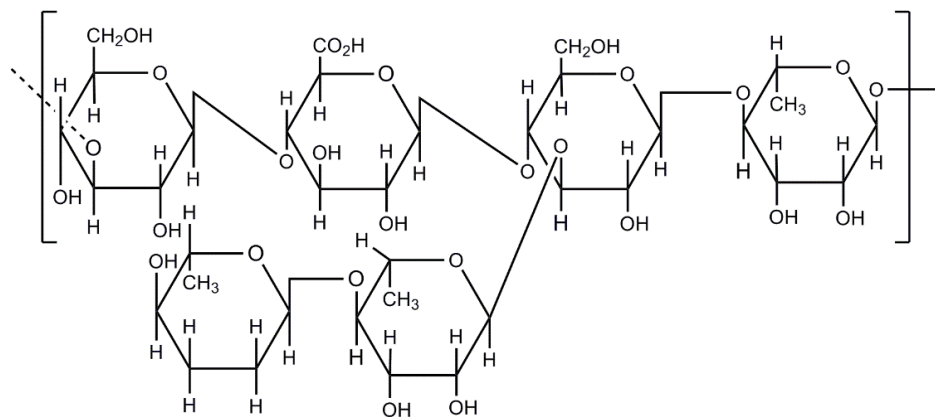


Figura 1.12. Estructura química de la goma diutan.

- *Escleroglucano*

El escleroglucano es un biopolímero producido por fermentación empleando un hongo patógeno de plantas del género *sclerotium* y su estructura monomérica no es tan compleja como la de la goma xantana (Figura 1.13). Se emplea en amplias aplicaciones, incluyendo la recuperación mejorada del petróleo (Gallino et al., 1996) y en algunos fluidos de perforación en base agua (Ezell et al., 2010). Su dispersión a baja velocidad de deformación presenta altas viscosidades, y su estabilidad térmica es alta (aproximadamente 180 °C).

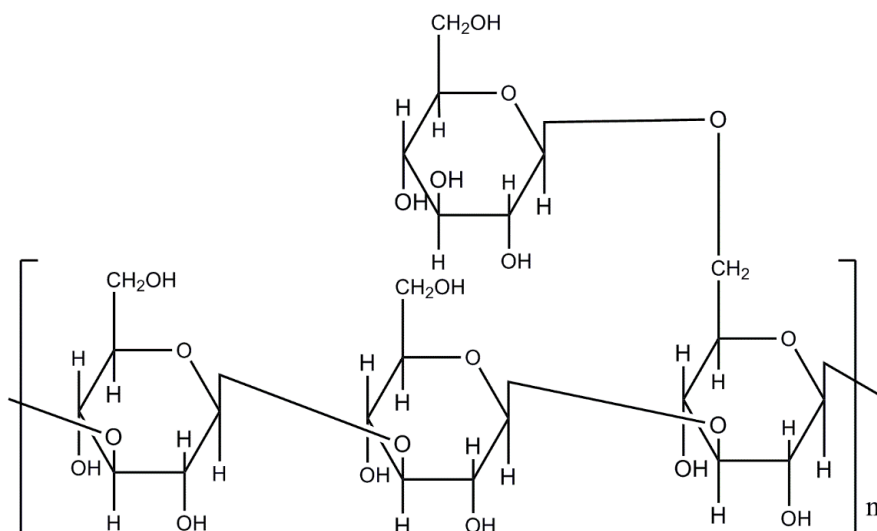


Figura 1.13. Estructura química del escleroglucano.

1.5.1.2. Polímeros naturales modificados químicamente

Entre este tipo de polímeros, los productos celulósicos son ampliamente utilizados en yacimientos petrolíferos y se obtienen a partir de celulosa natural vegetal modificada, por ejemplo con cadenas laterales cortas de carboximetilo (CM), hidroxipropilo (HP), e hidroxietilo (HE). La CMC se usó por primera vez en la década de 1940 como aditivo para control de la pérdida de fluidos y agente viscosificante (Kaveler, 1946). La modificación en este tipo de polímeros es necesaria por la insolubilidad de la celulosa natural en agua.

- *Carboximetilcelulosa (CMC)*

Es un polisacárido lineal basado en una cadena principal de celulosa vegetal, modificada con carboximetilos para favorecer su dispersión en agua (Figura 1.14). Los grupos de ácido carboxílico laterales son aniónicos. La funcionalidad de la CMC depende del grado de sustitución, y del peso molecular. En general exhibe una estabilidad térmica alrededor de los 120 °C, un comportamiento pseudoplástico menos notable respecto a otros biopolímeros, y poca capacidad para sostener y transportar los recortes en el pozo. La PAC es un tipo de CMC con un alto grado de sustitución y moderado peso molecular, que presenta propiedades viscosificantes a bajas velocidades de deformación y es utilizada como agente de control de filtrado en WBM (Caenn y Chillingar, 1996; Energy API, 2001; Caenn et al., 2017).

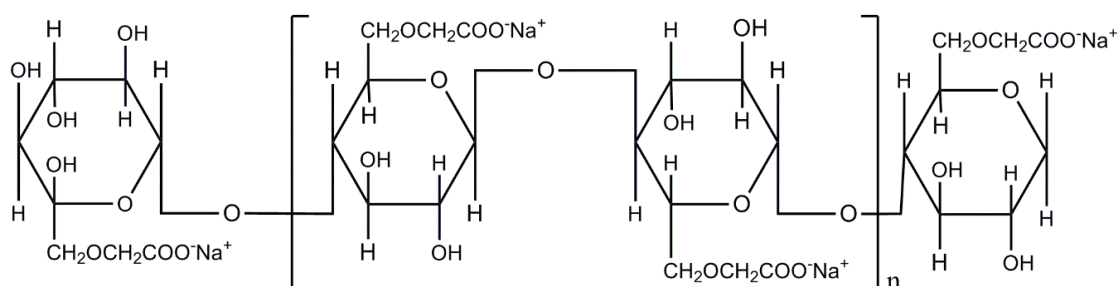


Figura 1.14. Estructura química de la carboximetilcelulosa, o celulosa polianiónica dependiendo del grado de sustitución.

- *Hidroxietilcelulosa (HEC)*

Es un polisacárido lineal constituido por una cadena principal de celulosa vegetal y cadenas laterales de hidroxietilo (Figura 1.15). Estas cadenas son no iónicas y su funcionalidad depende también del peso molecular y del grado de sustitución. Por lo general, se usa hidroxietilcelulosa de alto peso molecular. Se emplea como viscosificante de fluidos de perforación (Caenn y Chillingar, 1996; Energy API, 2001; Caenn et al., 2017).

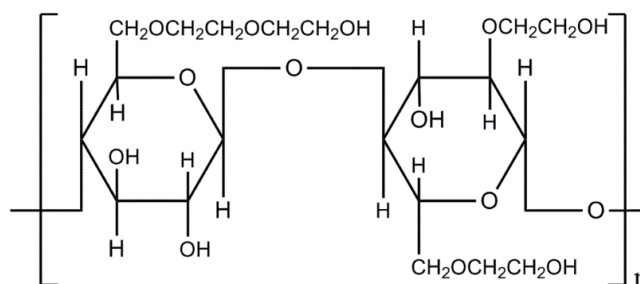


Figura 1.15. Estructura química de la hidroxietilcelulosa.

1.5.1.3. Polímeros sintéticos

Los polímeros sintéticos son diseñados a partir de monómeros derivados del petróleo, en una amplia gama de pesos moleculares y densidades de carga, y soportan altos rangos de temperatura, que pueden llegar a 300 °C. Los dos tipos de polímeros sintéticos comúnmente empleados en fluidos de perforación son los acrilatos y las poliacrilamidas (Carvalho et al., 2015).

- *Polímeros acrílicos*

Los polímeros acrílicos se derivan del ácido acrílico, su estructura no es compleja y en general son aniónicos. Se destacan los poliacrilatos, los polímeros de vinilo, copolímeros de vinil acetato y el anhídrido maleico. Su aplicación varía dependiendo de su peso molecular. Los de bajo peso molecular se usan como dispersantes/defloculantes; los de peso molecular medio como floculantes e inhibidores de “shale”; y los de alto peso molecular como defloculantes de BT.

- *Poliacrilamida*

Es un copolímero de ácido acrílico y acrilamida (Figura 1.16), comúnmente llamada poliacrilamida parcialmente hidrolizada (PHPA). La PHPA fue utilizada por primera vez en la década de 1960 como un modificador reológico y posteriormente como un estabilizador de pozos (Clark et al., 1976; Alcázar y Cortés, 2018).

Las poliacrilamidas se caracterizan por su grado de hidrólisis, su naturaleza aniónica, y su estabilidad térmica, mayor a 150 °C. Además de su uso como promotor de films para la estabilidad del pozo, se utiliza como agente floculante de recortes (Taylor y Din, 1998; Matho y Sharma; 2004).

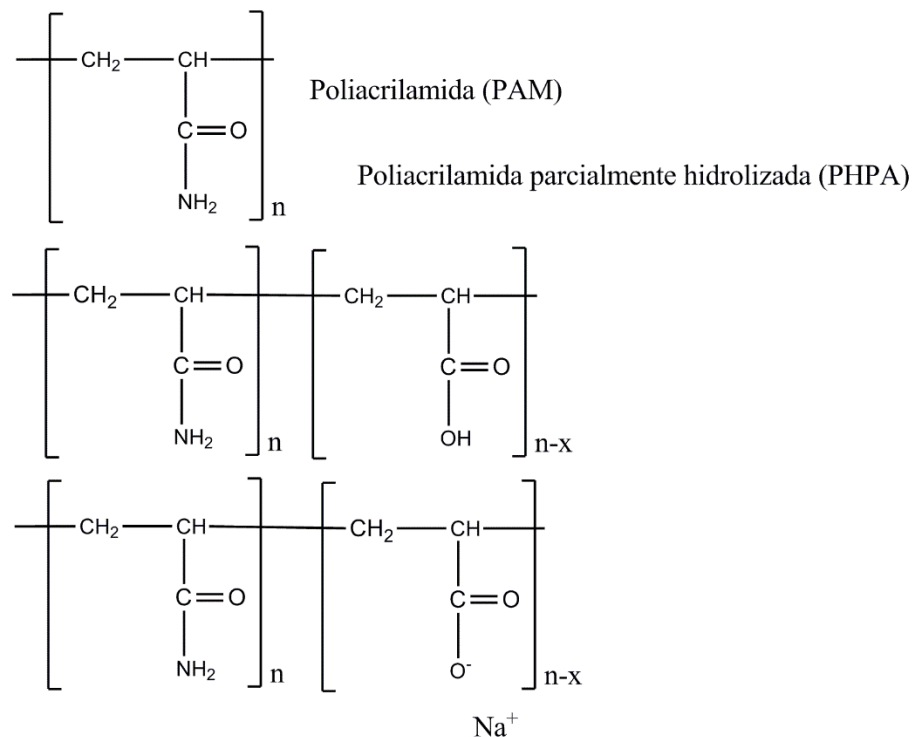


Figura 1.16. Estructura química de la poliacrilamida, y la poliacrilamida parcialmente hidrolizada.

1.6. Desarrollo actual en fluidos de perforación

La tendencia actual en el desarrollo de fluidos de perforación es crear nuevos fluidos que compitan con los OBM's tradicionalmente usados en términos de su impacto ambiental, rendimiento, eficiencia y costo. En tal sentido, están siendo investigados diferentes aditivos con menor impacto ambiental. Se han estudiado polímeros naturales como aditivos viscosificantes en WBM's tales como, goma guar (Rober y Baker, 1974), proteína de soja (Li et al., 2015a), goma arábica (Olatunde et al., 2012), goma diutan (Ezell et al., 2010), goma welan (Gao, 2015), XGD (Navarette et al., 2000 y 2001; Khodja et al., 2010a,b; Jang et al., 2015), goma de tamarindo (Mahto y Sharma, 2004), escleroglucano (Hamed y Belhadri, 2009), CMC (Iskan and Kok, 2007; Benyounes et al., 2010; Menezes et al., 2010), y celulosa anfótera (Warren et al., 2003), y HEC (Rabia, 1985, Caenn y Chillingar, 1996). Se ha reportado que la adición de estos viscosificantes promueve tanto un comportamiento pseudoplástico y tixotrópico al fluido como un mejoramiento de las propiedades de filtrado. Además, facilita la suspensión y el transporte de los recortes cuando el fluido tiene baja velocidad, contribuyendo a la limpieza en el pozo (Ezell et al., 2010). Se han investigado aditivos reductores de filtrado como la PAC (Kok y Alikaya, 2004; Mahto y Sharma, 2004; Khodja et al., 2010a,b, Li et al., 2015b,c; Khamsehchi et al, 2016; Kafashi et al., 2017; Li et al., 2018), y el almidón (Carico y Bagshaw, 1978; Hamed y Belhadri, 2009; Dias et al., 2015), que actúan minimizando el flujo de fluido hacia la formación al generar una torta delgada de baja permeabilidad. También, se han estudiado polímeros sintéticos encapsulantes tales como la PHPA (Gholizadeh-Doonechaly et al., 2009), aminas cuaternarias de potasio (Patel et al., 2007b), polioxipropileno-amidoamina (Zhong et al, 2012), poliacrilamida (Vipulanandan y Mohammed, 2014), poliaminas (Hanyi et al., 2013), polimetilmetacrilato/co-vinilacetato (Nunes et al., 2014), polioxialquileño-amina (Qu et al., 2009), y poliéter diamina (Zhong et al., 2011). Se observó que tales aditivos actúan como inhibidores evitando la dispersión e hidratación de las arcillas hidrofílicas presentes en el “*shale*”.

Khodja et al. (2010b) investigaron la optimización de las condiciones de perforación en el campo argelino de Hassi Messaoud. Para ello caracterizaron la formación, y dependiendo del contenido de arcillas encontraron formulaciones óptimas de WBM's conteniendo BT, KCl, XGD, PAC, PHPA, poliaquilenglicol y silicatos. La optimización del WBM se basó en el estudio de los efectos de los polímeros sobre las

propiedades reológicas y de filtración del fluido, como así también la inhibición de la formación. Los resultados obtenidos mostraron que las diferencias en las propiedades de filtración e inhibición están ampliamente relacionadas con las características del “*shale*” (contenido y tipo de arcilla) y de los fluidos de perforación (tipo y concentración de aditivos). También se observó que la adición de XGD y PAC mejoraron las propiedades reológicas y de filtración, respectivamente.

En un trabajo más reciente, Li et al. (2015a) estudiaron la utilización de proteína de soja como aditivo para el control de filtrado en suspensiones acuosas de BT. Los resultados indicaron que a bajas concentraciones de la proteína se formaron agregados, contribuyendo a la formación de una torta de filtrado de alta porosidad y permeabilidad proporcionando mayores volúmenes de filtrado. Por el contrario, altas concentraciones de la proteína formaron estructuras intercaladas con BT, que permitieron la formación de una torta de filtrado delgada, de baja porosidad y permeabilidad y en consecuencia con mejores propiedades de filtración. Los autores atribuyeron este comportamiento al efecto de la fijación de la proteína de soja en la superficie de la BT.

En los últimos años ha crecido el interés en el uso de nanopartículas para mejorar las propiedades reológicas y de filtración de WBMs, incrementar la estabilidad del “*shale*”, lograr un buen fortalecimiento del pozo, y mejorar la estabilidad de los fluidos en condiciones de alta temperatura y alta presión (HTHP). Se han estudiado nanopartículas inorgánicas de sílice (Sensoy et al., 2009; Javeri et al., 2011; Srivatsa y Ziaja, 2011; Cai et al., 2012; Sharma et al., 2012; Hoelscher et al., 2012 y 2013; Fakoya y Shah, 2014; Mao et al., 2015a,b; Belayneh et al., 2016; Ghanbari et al., 2016; Hassani et al., 2016; Li et al., 2016; Salih et al., 2016), óxido de grafeno (Kosynkin et al., 2011), nanografito (Nasser et al., 2013), óxido de cobre (William et al., 2014), óxido de zinc (William et al., 2014; Ponmani et al., 2016), óxido de estaño (Parizad y Shahbazi, 2016), óxido de aluminio (Amarfio y Abdulkadier, 2016), óxido de hierro (Jung et al., 2011a; Barry et al., 2015), nanotubos de carbono (Fazelabdolabadi et al., 2014; Ismail et al., 2014; Ismail et al., 2016), y nanopartículas compuestas tales como atapulgita/óxido de zinc (Abdo y Haneef, 2013), poliacrilamida/nanoarcillas, óxido de titanio/poliacrilamida (Sadeghalvaad y Sabbaghi, 2015), alúmina/poliacrilamida (Alizadeh et al., 2015), poliacrilamida/polietilenglicol (Jain et al., 2015), carboximetilcelulosa/poliestireno (Saboori et al., 2018). Por otro lado, se han estudiado nanopartículas orgánicas tales como

la celulosa nanocrystalina y nanofibrilar (Li et al., 2015b,c; Song et al., 2016a,b), y nanocristales de quitina (Li et al., 2018).

Kosynkin et al. (2011) estudiaron el uso de óxido de grafeno como un aditivo de alta performance para el control de filtrado en WBM's conteniendo XGD y NaOH. Dichos autores reportaron que el óxido de grafeno presentó buenas características como aditivo para el control de filtrado a concentraciones del 0,2% m/m. Adicionalmente, estos autores compararon los resultados obtenidos con fluidos de perforación típicos usados en la industria del petróleo, y observaron un mayor comportamiento pseudoplástico y una mayor estabilidad térmica para los WBM's conteniendo las nanopartículas, mostrando el uso potencial del óxido de grafeno en pozos a HTHP.

Nasser et al. (2013) desarrollaron un WBM conteniendo nanografito, nanosílice, BT, baritina y almidón, y concluyeron que las nanopartículas de grafito y sílice contribuyeron a la conservación de las propiedades reológicas del fluido a altas temperaturas (90 °C).

Ismail et al. (2014) estudiaron el uso de nanotubos de carbono como aditivo para mejorar las propiedades reológicas de WBM's. En dicho trabajo se determinó la concentración óptima de nanotubos para obtener las mejores propiedades reológicas a varias temperaturas. Los resultados mostraron que el incremento en la concentración de nanotubos no influyó significativamente en la viscosidad plástica, la tensión de cedencia, y la resistencia de gel. Además, los incrementos en temperatura disminuyeron la viscosidad plástica y la tensión de cedencia. Finalmente, a partir de las propiedades de filtración en condiciones de HTHP para los fluidos envejecidos se encontró una concentración óptima que mejoró las propiedades de filtrado.

Ismail et al. (2016) diseñaron un WBM conteniendo nanotubos de carbono y nanopartículas de sílice, surfactante (tween 80), NaOH, PAC, PHPA, KCl, y baritina. En este trabajo se estudió el efecto de las nanopartículas sobre las propiedades reológicas y de filtración, como también sobre la lubricidad. Se encontró que la adición de nanotubos y nanosílice mejoró las propiedades reológicas, aumentando la viscosidad plástica y la tensión de cedencia. Además, se reportó la concentración de nanopartículas que permitió obtener el menor volumen de fluido filtrado.

Li et al. (2016) formularon un WBM basado en BT, KCl, y XGD, con el agregado de nanopartículas de sílice. La adición de estas nanopartículas mejoró las propiedades

reológicas y disminuyó la velocidad de filtración formando una torta de filtrado delgada con buena textura. Adicionalmente, desarrollaron un análisis de costos que mostró la factibilidad económica para la implementación del fluido. Balayneh et al. (2016) también estudiaron el efecto de la adición de nanosílice sobre las propiedades reológicas y de filtración de un WBM. El fluido evaluado contenía CMC de alta y baja densidad, XGD, KCl, NaCl, y BT. Se observó un comportamiento pseudoplástico del fluido y un mejoramiento de las propiedades reológicas de los WBMs por la adición de nanosílice. Con respecto a las medidas de filtración el volumen de filtrado disminuyó en un 4,5%.

William et al. (2014) investigaron el efecto de la adición de nanopartículas de óxido de cobre y óxido de zinc con tamaños menores a los 50 nm en un WBM conteniendo BT, XGD como viscosificante, PAC como agente de control de filtrado, KCl como agente inhibidor, KOH para ajustar el pH en un rango de 9,0 a 9,5 y formaldehído para control bactericida. Los autores observaron que los fluidos conteniendo nanopartículas exhibieron mejores propiedades térmicas y eléctricas en comparación con un WBM sin nanopartículas. Adicionalmente, estudiaron la reología de los fluidos en condiciones de HTHP y encontraron que el efecto de la presión sobre la reología fue más significativo a altas temperaturas. Ponmani et al. (2016) también estudiaron el efecto de nanopartículas de óxido de cobre y óxido de zinc en WBMs conteniendo XGD, polietilenglicol, y povidona. Los resultados obtenidos fueron comparados con los de fluidos conteniendo aditivos idénticos en la escala micrométrica, a fin de analizar el efecto del tamaño de partícula. Dichos resultados indicaron que los WBMs con nanopartículas exhibieron mejores propiedades térmicas y de filtración.

Parizad y Shahbazi, (2016) estudiaron el efecto de la adición de nanopartículas de óxido de estaño sobre las propiedades de WBMs conteniendo KOH, XGD y paraformaldehído como agente bactericida. Estos autores también observaron el mejoramiento en las propiedades reológicas, térmicas, y de filtración, como también en la tixotropía y la conductividad térmica de los WBMs. Específicamente encontraron reducción en el volumen de filtrado del 20%, con una concentración de nanopartículas de 2,5 g/L, sin embargo, mayores concentraciones de óxido de estaño no mejoraron las propiedades de filtrado. Adicionalmente, encontraron que el incremento en la concentración disminuyó el índice de comportamiento del fluido (n) y aumentó el índice de consistencia (k).

Otros autores estudiaron el efecto de nanopartículas de óxido de hierro (Jung et al., 2011a) y óxido de aluminio (Amarfio y Abdulkadier, 2016) sobre las propiedades reológicas y de filtración de suspensiones acuosas de BT, reportando que la adición de nanopartículas mejoró las propiedades reológicas y de filtración, y permitió una mayor estabilidad térmica en condiciones de HTHP.

Con respecto a nanopartículas compuestas, Alizadeh et al. (2015) estudiaron el efecto de partículas de alúmina/poliacrilamida sobre el comportamiento reológico de WBM basados en BT, CaCl_2 , NaCl , y MgCl_2 . Se observó que la adición de 4% del nanocompuesto aumentaba la viscosidad del WBM tanto en agua dulce como en salmuera, y a la vez disminuía la tixotropía del fluido.

Sadeghalvaad y Sabbaghi (2015) reportaron mejoría en las propiedades reológicas y de filtración en suspensiones acuosas de BT debido al agregado de nanopartículas de TiO_2 /poliacrilamida. Los resultados indicaron que tanto las propiedades reológicas como de filtración se favorecieron incluso con el incremento de pequeñas composiciones de las nanopartículas. Similares resultados fueron obtenidos por Saboori et al. (2017) quienes estudiaron el efecto de carboximetilcelulosa/poliestireno.

Li et al. (2015b) investigaron el efecto de la adición de celulosa nanocrystal (CNC) y PAC como aditivos en suspensiones acuosas de BT. Los autores encontraron que la presencia de BT y CNC mejoró las propiedades reológicas de los WBM, mientras que el efecto de la PAC fue relativamente menor. Finalmente, el volumen de filtrado disminuyó con el aumento de la composición de la BT y de PAC, mientras la CNC no tuvo influencia significativa.

Li et al. (2015c) estudiaron el efecto de celulosa nanocrystal (CNC) y celulosa microfibrilar (MFC) sobre el comportamiento reológico y las propiedades de filtrado de suspensiones acuosas de BT. Se indicó que la adición de CNC y MFC incrementaron las propiedades reológicas, incluyendo la viscosidad y la tensión de cedencia, demostrando la capacidad para el transporte y la suspensión de los recortes. Además, el aumento de la viscosidad y la formación de films de CNC redujo el volumen de filtrado y el espesor de la torta de filtración. Por otro lado, la MFC tuvo poco impacto en la reducción del volumen de filtrado y del espesor de la torta.

Sensoy et al. (2009), Srivatsa et al. (2011), Hoelscher et al. (2012), Sharma et al. (2012), Akhtarmanesh et al. (2013), Taraghikhah et al. (2015), y Kang et al. (2016)

estudiaron el efecto de la adición de nanopartículas sobre la reducción de la permeabilidad del “*shale*”, mediante ensayos de “*sweelling*” y “*shale recovery*”. Dichos autores reportaron una disminución en la permeabilidad del “*shale*” por la presencia de las nanopartículas, debido a la obturación de las gargantas de poro y a la formación de una torta de filtrado interna.

A pesar de la variedad de trabajos sobre el estudio de diferentes aditivos en WBM para formaciones “*shale*” hay escasa información relacionada con las características fisicoquímicas del “*shale*” y su interacción con dichos aditivos, como así también estudios detallados sobre los efectos de estas interacciones sobre las propiedades de interés tales como las reológicas, de filtración y otras. Por otro lado, el estudio del empleo de nuevos aditivos que contribuyan al diseño de fluidos de perforación más eficientes en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas y ambientales y costos sigue siendo un área de gran interés.

1.7. Objetivos

El objetivo general de esta Tesis es incorporar nuevos enfoques, metodologías y estrategias para generar nuevos conocimientos en el área de polímeros para fluidos de perforación en base agua (WBM) aplicados a formaciones “*shale*” de Argentina. Se propone el diseño de WBM con propiedades similares a los OBM utilizados en este tipo de formaciones, pero con ventajas ambientales. Además, se pretende estudiar el posible reemplazo de los aditivos tradicionalmente utilizados por otros provenientes de fuentes renovables que exhiban similares propiedades, pero con ventajas económicas y menor impacto ambiental. El trabajo se enfoca en el estudio del efecto de los aditivos poliméricos sobre las propiedades reológicas y de filtración, térmicas y estructurales de los WBM diseñados. El objetivo final es el diseño eficiente de WBM en términos económicos, ambientales y de performance.

Los objetivos específicos se listan a continuación:

- Diseñar nuevos WBM con características reológicas similares a los OBM.
- Evaluar el efecto de dos polímeros tradicionalmente utilizados (XGD y PAC), en las propiedades reológicas y de filtración, los cambios estructurales y la estabilidad térmica de WBM.
- Estudiar teóricamente el comportamiento reológico de los fluidos desarrollados mediante la implementación de modelos reológicos generalizados.

- Estudiar el posible reemplazo de la XGD por CNFs obtenidas a partir de diferentes tratamientos, considerando tanto fluidos de composición sencilla como de composición más compleja.
- Caracterizar a las CNFs reológica, térmica, morfológica, y superficialmente.
- Evaluar el efecto de las CNFs en la performance de los WBM en relación a las propiedades reológicas y de filtración, a los cambios estructurales y a la estabilidad térmica.
- Determinar preliminarmente el comportamiento viscoelástico de los WBM diseñados
- Investigar las interacciones entre los diferentes aditivos.

Capítulo 2

Diseño de Fluidos de Perforación en Base Agua (WBMs). Efecto de la Goma Xantana (XGD) y la Celulosa Polianiónica (PAC) sobre las Propiedades Reológicas y de Filtración de los WBMs

2.1. Introducción

La perforación es una de las etapas más importantes en el desarrollo de la explotación de hidrocarburos que depende no sólo de las condiciones de la formación geológica a perforar sino también de la tecnología implementada para su desarrollo. En la extracción de hidrocarburos, la perforación es la etapa posterior a la exploración y representa un gasto considerable en la industria del petróleo y el gas. En la última década, los gastos asociados a la perforación representaron el 25% del total del costo de explotación (Khodja et al., 2010a). Los fluidos de perforación son críticos en esta etapa y representan hasta una quinta parte (15-18%) del costo total de la perforación. El diseño y la composición de tales fluidos están determinados por las características de la formación y los aditivos disponibles en la locación.

Los fluidos deben cumplir con requerimientos fisicoquímicos, económicos y ambientales (Caenn et al., 2011). La densidad, el pH, el control de filtrado, el comportamiento reológico y la composición química de los fluidos de perforación debe contribuir al cumplimiento de diferentes funciones, tales como la limpieza del pozo, la suspensión y el transporte de los “cuttings”, la formación de una torta impermeable en las paredes del pozo, el enfriamiento y la lubricación de las herramientas mecánicas, la

generación de una potencia hidráulica adecuada y la compatibilidad con las herramientas de perfilaje, entre otras.

En la Argentina, se utilizan dos tipos de fluidos de perforación para la extracción de hidrocarburos: WBMs y OBMs. Los OBMs exhiben altos rendimientos respecto a la velocidad de penetración, excelente control de filtrado, producen menos hinchamiento de las arcillas presentes en la formación y promueven la estabilización del pozo, alta lubricidad y estabilidad térmica, alta tolerancia a las sales presentes en la formación y buena habilidad para transportar los recortes (Shah et al., 2010; Zhong et al., 2012). Sin embargo, presentan desventajas relacionadas al impacto ambiental, al costo y a los efectos negativos en la cementación del pozo debido a la poca adhesión entre la tubería de revestimiento y la formación. Desde el punto de vista ambiental el uso de WBMs representa una alternativa atractiva, aunque presenta desventajas asociadas a la lubricidad, estabilidad térmica y a su interacción con las arcillas de la formación, altamente hidrofílicas, que causa inestabilidad en las paredes del pozo por problemas de hinchamiento y dispersión (Gholizadeh-Doonechaly et al., 2009; Carvalho et al., 2015). Por este motivo es necesario recurrir al uso de aditivos específicos que permitan igualar las propiedades fisicoquímicas de los OBMs (Patel et al., 2007b).

Los WBMs son sistemas complejos que consisten de una fase acuosa junto a otros componentes con funciones específicas tales como arcillas, agentes viscosificantes, defloculantes, lubricantes, inhibidores, agentes de control de filtrado y agentes de peso, entre otros. El desempeño de los fluidos está asociado en gran medida con el comportamiento reológico (viscosidad plástica, tensión de cedencia, reología a bajas y altas velocidades de deformación y esfuerzo o resistencia de gel), las propiedades de filtración (volumen de filtrado, velocidad de filtración, espesor de la torta de filtrado y permeabilidad) y otras características tales como la densidad, el contenido de sólidos y el pH (INTEQ, 1998; Energy API, 2001).

Los aditivos poliméricos como la XGD y la HEC son comúnmente utilizados en los WBMs como viscosificantes (Caenn and Chillingar, 1996; Benyounes et al., 2010; Jang et al., 2015). La adición de estos polímeros resulta en un comportamiento pseudoplástico y tixotrópico del fluido, mejorando el control de filtrado, la limpieza del pozo y la suspensión y remoción de los recortes (Ezell et al., 2010). La PAC y el almidón entre otros, actúan como reductores de filtrado minimizando el flujo de fluido hacia la formación al generar una torta delgada y de baja permeabilidad en las paredes del pozo

(Kok y Alikaya, 2004; Mahto y Sharma, 2004; Gholizadeh-Doonechaly et al., 2009; Khodja et al., 2010b; Vipulanandan y Mohammed, 2014; Khamehchi et al., 2016). Finalmente, se adicionan polímeros encapsulantes como la PHPA e inhibidores como aminas cuaternarias de potasio a modo de evitar la hidratación y la dispersión de las arcillas hidrofilicas (Gholizadeh-Doonechaly et al., 2009; Hanyi et al., 2013).

En general, existen relativamente pocos trabajos que estudian el efecto de los aditivos poliméricos sobre las características reológicas y de filtración de los WBM. Por ejemplo, algunos autores investigaron diferentes WBM basados en soluciones acuosas conteniendo bentonita, barita, polímeros (XGD, PAC, almidón, carboximetilcelulosa, acrilamida, escleroglucano, goma guar) y electrolitos (Iskan and Kok, 2007; Hamed y Belhadri, 2009; Khodja et al., 2010b; Olatunde et al., 2012; Wan et al., 2011; Zhong et al., 2012; Fakoya y Shah 2013; Vipulanandan and Mohammed, 2014; Jang et al., 2015; Ziaee et al., 2015). Especialmente, Khodja et al. (2010b) estudiaron las características reológicas y de filtración de WBM preparados con XGD, PAC, PHPA y electrolitos usados para formaciones “*shale*” pertenecientes a Algeria. A pesar del importante efecto que presentan los polímeros sobre las propiedades fisicoquímicas y reológicas de los WBM, no se han encontrado hasta la actualidad publicaciones de los mismos para aplicaciones en formaciones “*shale*” de Argentina.

En este capítulo se evalúa el efecto de la XGD y la PAC sobre las propiedades funcionales de los WBM. Para el estudio se consideran reservorios de baja permeabilidad del tipo “*shale*” de Argentina. Se diseña un WBM con características reológicas similares a un OBM utilizado en este tipo de formaciones, conteniendo bentonita, barita y diferentes tipos de aditivos (viscosificantes, agentes de control de filtrado, lubricantes, inhibidores, densificantes, encapsulantes y sólidos simuladores de “cuttings”). Se analiza el efecto de la XGD y la PAC sobre las propiedades reológicas y de filtrado, y las características estructurales de los fluidos. Además, se estudia la estabilidad térmica mediante ensayos dinámicos de envejecimiento. Finalmente, se emplean modelos reológicos y análisis estadístico para describir teóricamente el comportamiento reológico de los fluidos en función de la composición del polímero. Los resultados obtenidos en este Capítulo fueron publicados en una revista científica internacional [Villada et al. (2017), “Functional characterization on colloidal suspensions containing xanthan gum (XGD) and polyanionic cellulose (PAC) used in drilling fluids for a shale formation”, *Applied Clay Science* 149, 59-66].

2.2. Materiales y métodos

2.2.1. Caracterización de los polímeros

El peso molecular medio de los polímeros se determinó por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Las mediciones se llevaron a cabo en un cromatógrafo líquido Waters-Breeze, equipado con una bomba Waters 1515, un detector de índice de refracción Waters 2414 y cinco columnas Ultrahydrogel® (7,8 mm × 300 mm) con tamaños de poros: 120, 250, 500, 1000, y 2000 Å, y límites de fraccionamiento: 5×10^3 , 8×10^4 , 4×10^5 , 1×10^6 , y 7×10^6 g/mol. La fase móvil empleada fue NaCl (0,1 M) con un caudal de 0,8 mL/min a 25 °C. Para la calibración se utilizaron estándares de pululanos (Shodex Standard P-82. Lote N° 90401–Showa Denko).

2.2.2. Caracterización de la bentonita sódica (Na-bentonita)

El análisis de difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo a fin de obtener información sobre los componentes minerales. Para la caracterización se utilizó un difractómetro Shimadzu (modelo XD-D1) equipado con un monocromador, bajo las siguientes condiciones: modo de medición continuo, ángulo 2 theta en un rango de 5-85 °, radiación Cu-Kα ($\lambda = 0,1541$ nm), velocidad de barrido de 2 °/min, voltaje de aceleración de 40 kV y corriente de 30 mA. El difractograma correspondiente se obtuvo con el software DP-D1.

Adicionalmente, la bentonita sódica fue analizada por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con el fin de identificar sus grupos funcionales. El espectro se obtuvo con un espectrófotometro IR Shimadzu (FTIR-8201PC, Japón), en la región de frecuencia de 4000-400 cm^{-1} . Se prepararon pastillas de bromuro de potasio (KBr) conteniendo 2-3% m/m de la muestra seca. Para el análisis del espectro se empleó el software Hyper IR del equipo.

2.2.3. Caracterización del shale

Las muestras de “shale” se obtuvieron de un pozo perforado en Neuquén, Argentina, a una profundidad de 2700 m (TVD, Profundidad vertical verdadera). La identificación cualitativa de los minerales presentes en las muestras se obtuvo a través del método de DRX llevado a cabo para la fracción total (menor a 2 mm) y para fracción de grano fino (menor a 0,0074 mm).

Se usó un difractómetro de rayos X PHILIPS (PW3710) con tubo de cobre. La metodología de preparación para cada fracción se detalla a continuación.

Fracción de grano total: se lavaron cuatro rocas (muestras 1-4) con tolueno y se trituraron hasta un tamaño de 2 mm.

Fracción de grano fino (arcilla): 3 g de la muestra de roca triturada se suspendieron en agua destilada. Se prepararon dos portamuestras para cada muestra de roca, una sin tratamiento químico y la otra con un tratamiento de etilenglicol para eliminar los carbonatos y la materia orgánica presente. La comparación entre los difractogramas (ángulos entre 2 ° y 14 °) permitió la identificación de las arcillas y su respectiva cuantificación.

2.2.4. Preparación de los WBM

Se prepararon diferentes WBM conteniendo una solución acuosa de bentonita, polímeros y otros aditivos los cuales se indican en la Tabla 2.1. Todos los aditivos fueron provistos por empresas de servicios petroleros de Argentina (los componentes nombrados como A-I no se informan por razones de confidencialidad).

La preparación de los fluidos se llevó a cabo siguiendo las recomendaciones de las normas API (American Petroleum Institute), Práctica 13B1, 2013. El orden de adición de los aditivos se indica también en la Tabla 2.1. Primero, se añadieron agua y bentonita a un recipiente de 500 mL, se agitó durante 30 min y se dejó reposar durante 16 h a temperatura ambiente. Luego, se agregaron los polímeros (PAC y XGD) y un agente inhibidor, y la mezcla se agitó durante 10 min. Se incorporaron dos agentes de puenteo y un densificante, bajo agitación durante 10 min. Finalmente, se corrigió el pH con NaOH (hasta pH 10), se agregaron aditivos para la simulación de sólidos en suspensiones (“cuttings”) y se agitó durante 5 min.

Se probaron diferentes composiciones hasta seleccionar un fluido base con un comportamiento reológico similar al de los OBM utilizados para “*shale*” de Argentina. Adicionalmente, a fin de evaluar el efecto de la concentración de los polímeros, se prepararon diferentes fluidos modificando su composición y siguiendo el mismo procedimiento que el empleado para el fluido base.

Tabla 2.1. Componentes del fluido base.

Orden de adición	Componente	Composición (g/L)	Función
1	Na-Bentonita		Base
	A		Viscosificante y agente de control de filtrado
2	(PAC)	8,0	Agente de control de filtrado
	(XGD)	1,5	Viscosificante
	B		Encapsulante
	C		Inhibidor
3	D		Lubricante
4	E, F		Agente de control de filtrado
	G		Densificante
5	H		Control de pH
6	I		Simulador de “cuttings”

2.2.5. Caracterización reológica de los WBM

Las propiedades reológicas de los fluidos se midieron usando un viscosímetro de cilindros concéntricos tipo Couette (OFITE, modelo 900). Se usó la configuración R1B1 en un rango de velocidad de deformación de 17-1.445 1/s y la temperatura fue 25 °C. Las lecturas se realizaron después de una agitación constante durante 30 s.

2.2.6. Caracterización estructural de los WBM

La morfología de los WBM se observó mediante microscopía óptica, utilizando un microscopio Leica (DM2500 M) con una cámara acoplada Leica DFC 290 HD.

A fin de complementar los resultados obtenidos, los WBM también se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio JEOL JSM-35C equipado con el programa de adquisición de imágenes JEOL SemAfore. Las muestras se colocaron sobre un tubo de aluminio, se recubrieron con oro en una atmósfera de argón (SPI Supplies, 12157-AX) usando condiciones suaves (dos pulverizaciones de 40 s cada una con una intensidad de 15 mA) y luego se examinaron utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV. Estos análisis se llevaron a cabo para estudiar los cambios morfológicos y estructurales del fluido de perforación causados por la presencia de los polímeros.

2.2.7. Propiedades de filtración de los WBMs

Las pruebas de filtración se llevaron a cabo siguiendo los estándares API (API recommended Practice 13B-1, 2003). Se utilizó un filtro prensa con CO₂ como gas de presurización a 100 psi y papel de filtro Whatman N° 50. Las lecturas de filtrado se realizaron a los 5; 7,5; 10; 15; 20; 25 y 30 min a temperatura ambiente. El filtrado instantáneo fue determinado a partir de la primera lectura.

2.2.8. Ensayo dinámico de envejecimiento

Las pruebas de envejecimiento se desarrollaron usando un horno de rolado (OFITE), a 91 °C durante 960 min. Después del envejecimiento, las propiedades reológicas se determinaron siguiendo el mismo procedimiento utilizado para los fluidos sin envejecer.

2.3. Estudio teórico

2.3.1. Modelo de Carreau

Los parámetros reológicos del modelo de Carreau se ajustaron a los datos experimentales empleando una rutina de minimización de errores. El modelo de Carreau se puede expresar como (Jang et al., 2015):

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_o - \eta_{\infty}}{[1 + (\lambda_c \dot{\gamma})^2]^n} \quad (2.1)$$

donde: η_o (mPa.s) es la viscosidad a velocidad de deformación cero, η_{∞} (mPa.s) es la viscosidad a velocidad de deformación infinita, $\dot{\gamma}$ (1/s) es la velocidad de deformación, λ_c es un parámetro constante con dimensión de tiempo, y n es el índice de comportamiento del fluido.

2.3.2. Análisis estadístico

Los parámetros del modelo de Carreau se analizaron mediante ANOVA utilizando el programa Statgraphics (Statgraphics Inc., Rockville, MD, EE. UU.). Cuando las diferencias entre los efectos del tratamiento fueron significativas (valor $p < 0,05$), se realizaron comparaciones múltiples de medias.

2.4. Resultados y discusión

2.4.1. Caracterización de los polímeros, la Na-bentonita y el “shale”

Caracterización de los polímeros

Los pesos moleculares medios en número (\bar{M}_n) y en masa (\bar{M}_w) de los polímeros se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Pesos moleculares medios de los polímeros.

Polímero	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)
PAC	692.000	1.146.000
XGD	881.000	1.622.000

Caracterización de la Na-bentonita

En la Figura 2.1 se muestran los patrones DRX de la Na-bentonita. Puede observarse que la Na-bentonita está constituida principalmente por esmectita, e impurezas como cuarzo, feldespato y yeso (Figura 2.1). Las fases cristalinas detectadas están en concordancia con estudios reportados en la literatura (Volzone y Torres-Sanchez, 1993; Tunç y Duman, 2008; Duman and Tunç, 2009; Bertagnolli et al., 2011; Ikhtiyarova et al., 2012; Choo y Bai, 2015; Andrini et al., 2017; Vryzas et al., 2017).

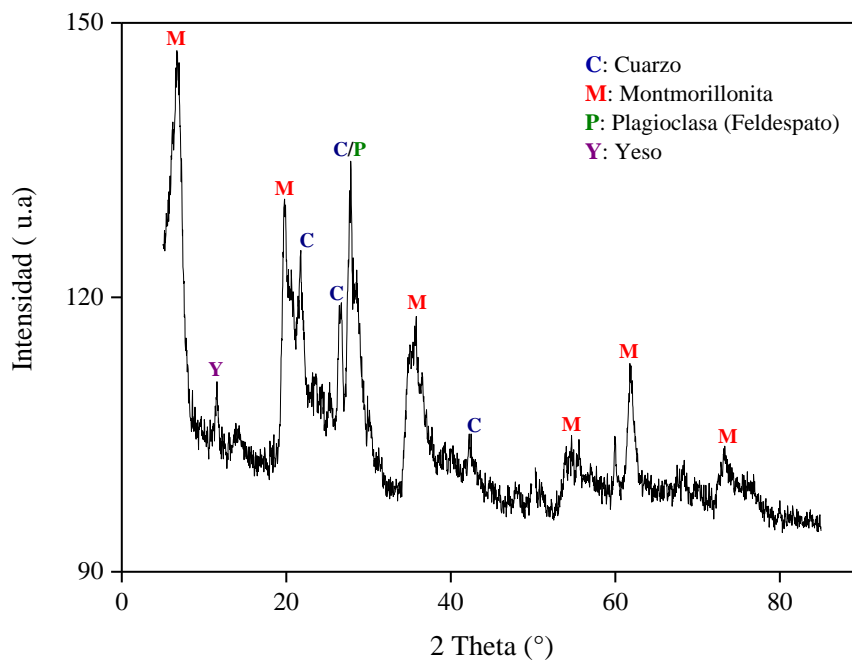


Figura 2.1. Patrones de DRX de la Na-bentonita.

En la Figura 2.2 se presenta el espectro de FTIR de la Na-bentonita. El pico a 3623 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del Al–Al–OH, señal típica de esmectitas con gran cantidad de Al en su capa octaédrica. Los picos a 3447 y 1644 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento y flexión de H–O–H del agua adsorbida, respectivamente. El pico a 1059 cm^{-1} se puede atribuir a la frecuencia de estiramiento Si–O. Se observan modos de flexión tetraédrica para Si–O–Al a 514 cm^{-1} y para Si–O–Si a 454 cm^{-1} . Las vibraciones de flexión de los OH de los silicatos de la capa dioctaédrica 2:1 se asignan para Al–Al–OH a 913 cm^{-1} . Finalmente, se observa un pico cerca de 779 cm^{-1} que corresponde al cuarzo (Tunç y Duman, 2008; Bertagnolli et al., 2011; Ikhtiyarova et al., 2012; Tunç et al., 2012).

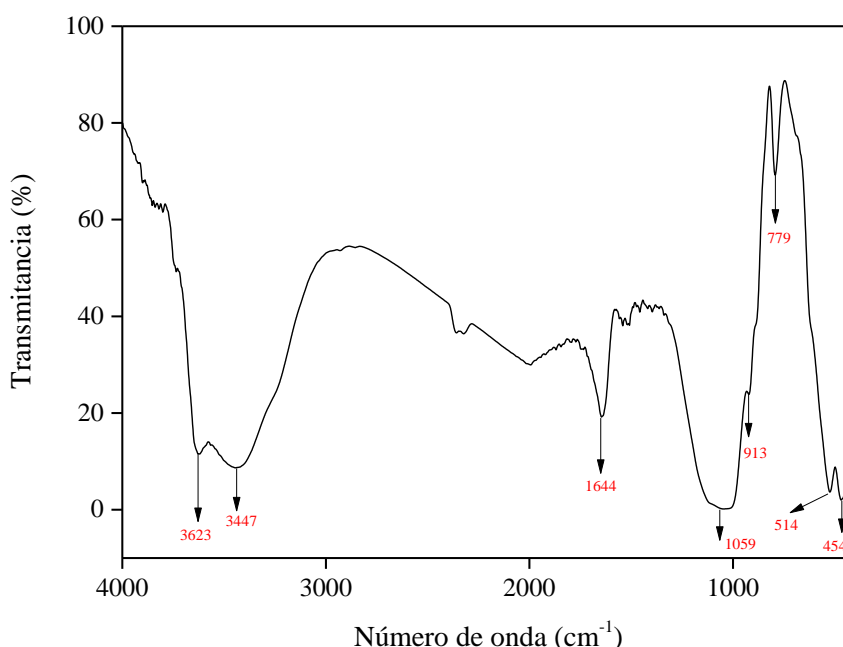


Figura 2.2. Espectro FTIR de la Na-Bentonita.

Caracterización del “shale”

En las Tablas 2.3 y 2.4 se presenta un resumen de la composición mineralógica y química de las muestras de “shale”. Los resultados de la caracterización por DRX indican que el cuarzo es el mineral principal y que todas las muestras contienen arcilla. Las inestabilidades de las lutitas se relacionan con el mineral de arcilla presente y su característica de hinchamiento cuando se expone al WBM.

Tabla 2.3. Composición de los recortes de “*shale*” obtenida por análisis de DRX.

Componente (% m/m)	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Cuarzo	72,8	68,8	66,5	55
Feldespatos	1,2	1,3	1,2	0,5
Plagioclasa	1,2	1,4	3,9	2,1
Calcita	8,2	17	6,8	21,3
Pirita	1,2	0,7	1,6	0,7
CaTiO₃	—	—	—	0,7
Fe₂O₃	—	—	0,2	0,6
MnO₂	—	—	—	0,8
Carbón	0,6	0,4	0,6	—
TiO₂	—	0,2	—	—
Arcilla	14,8	10,2	19,2	18,3

Tabla 2.4. Contenido de arcillas minerales en los recortes de “*shale*” obtenido por análisis de DRX.

Arcilla (% m/m)	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Caolinita	8,6	—	7,9	20,4
Illita	68,5	68,6	44,7	67,3
Esmectita	8,2	31,4	47,4	12,3
Illita/esmectita	14,7	—	—	—

2.4.2. Diseño y caracterización de los WBMs

Propiedades reológicas

La selección adecuada de los fluidos de perforación y sus aditivos es esencial en la reducción de las interacciones fisicoquímicas con la formación. Así, los WBMs deben diseñarse conteniendo diferentes tipos de polímeros a fin de contribuir con la estabilidad del pozo. A partir de diferentes ensayos en los que se varió la composición de los fluidos, se seleccionó un fluido base para este estudio que exhibió una composición optimizada desde el punto de vista de las características reológicas después del envejecimiento. Las concentraciones de PAC y XGD de este fluido base fueron: $C_{PAC} = 8,00$ g/L y $C_{XGD} = 1,50$ g/L, respectivamente. Las concentraciones de los demás aditivos no se informan por razones de confidencialidad. A partir de este fluido base seleccionado se prepararon nueve fluidos adicionales con diferentes composiciones de PAC y XGD, que se muestran en la Tabla 2.5. Se prepararon 0,2 L de soluciones para cada fluido y réplicas a modo de obtener cuatro medidas de cada muestra.

Tabla 2.5. Concentraciones de XGD y PAC de los fluidos de perforación estudiados. La concentración de los demás aditivos se mantuvo constante e igual a la del fluido base.

Fluido	C_{XGD} (g/L)	C_{PAC} (g/L)
1 (Fluido sin polímero)	0,00	0,00
2 (Fluido base)	1,50	8,00
3 (Fluido sin PAC)	1,50	0,00
4 (Fluido sin XGD)	0,00	8,00
5 (Fluido $0,5C_{XGD}$)	0,75	8,00
6 (Fluido $2C_{XGD}$)	3,00	8,00
7 (Fluido $3C_{XGD}$)	4,50	8,00
8 (Fluido $0,25C_{PAC}$)	1,50	2,00
9 (Fluido $0,5C_{PAC}$)	1,50	4,00
10 (Fluido $2C_{PAC}$)	1,50	16,00

En la Figura 2.3 se comparan las curvas de viscosidad vs velocidad de deformación del OBM envejecido, del WBM base envejecido y del WBM base no envejecido (Fluido 2, Tabla 2.5). Se observa que el WBM base envejecido muestra un comportamiento reológico relativamente similar al OBM.

En las Figuras 2.4 y 2.5 se presentan los resultados experimentales reológicos de los fluidos de la Tabla 2.5. A medida que aumenta la concentración de polímero, se observa en todos los fluidos un comportamiento pseudoplástico y una mayor tensión umbral o punto de cendencia. Además, se verifica un mayor efecto viscosificante para la XGD, más aún teniendo en cuenta su menor concentración. Este comportamiento se puede asociar a la estructura molecular ramificada, a la presencia de enlaces puente de hidrógeno y al mayor peso molecular del polímero.

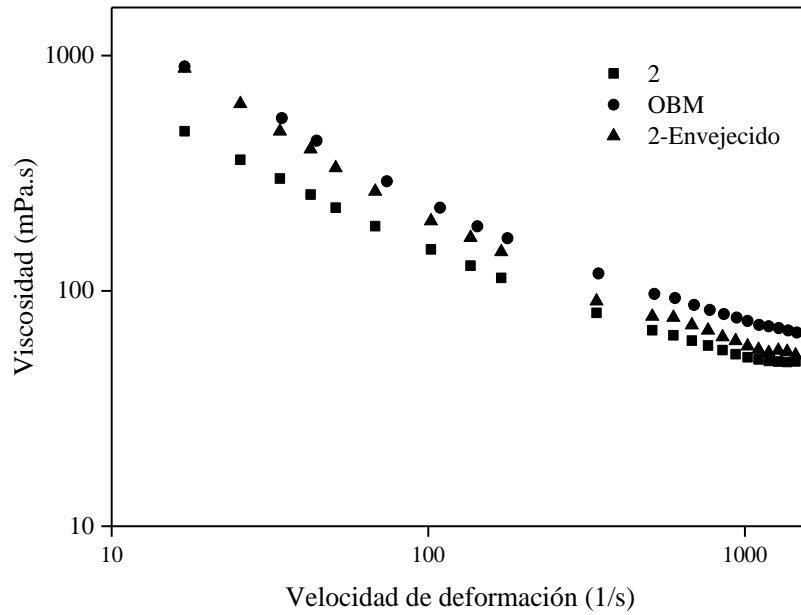


Figura 2.3. Curvas de viscosidad vs velocidad de deformación para el OBM envejecido, WBM optimizado (Fluido 2, envejecido) y WBM base (Fluido 2, sin envejecer).

Como es de esperar, se observa una dependencia no lineal entre la viscosidad y la concentración de polímero en estos sistemas coloidales (Figuras 2.4 y 2.5). Este comportamiento está asociado a las interacciones fisicoquímicas coloide-coloide y coloide-solvente (tanto de largo alcance como de corto alcance) junto con la energía de interacción hidrodinámica impuesta por la tensión.

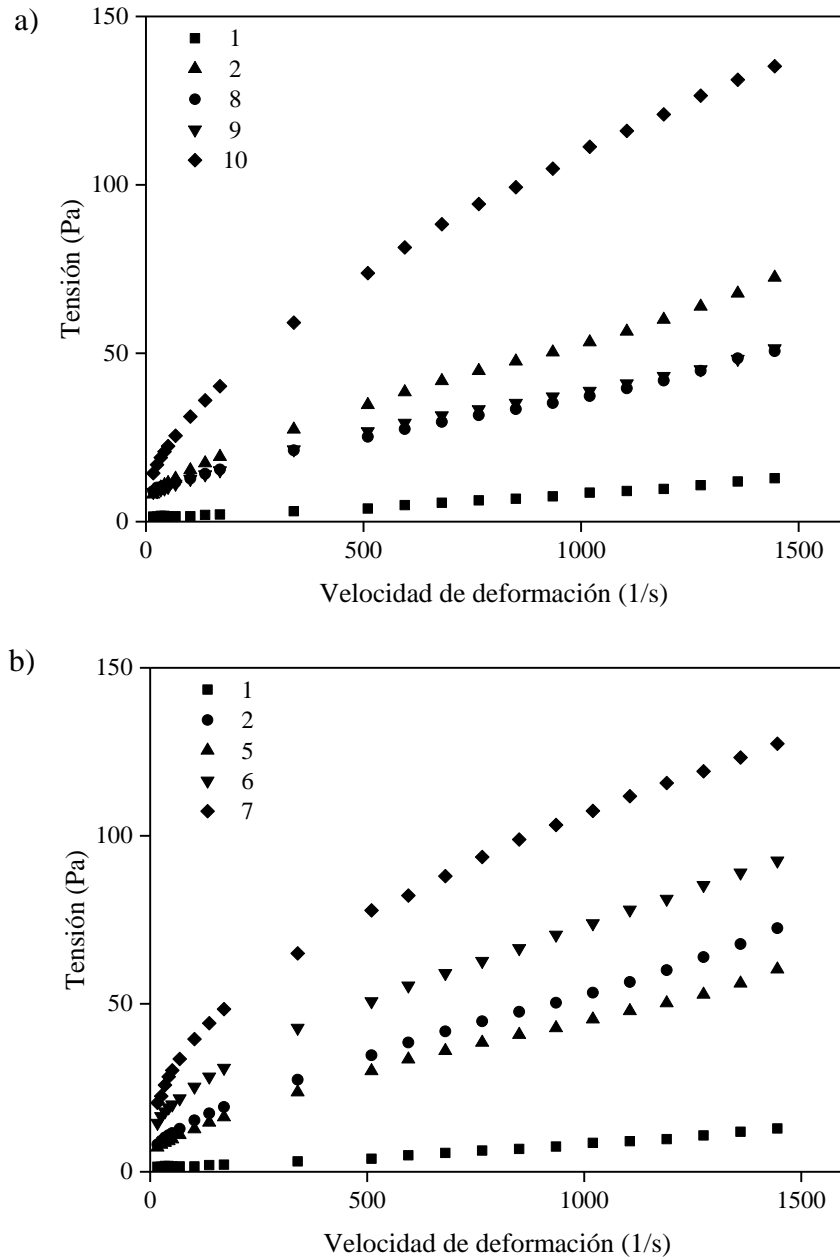


Figura 2.4. Curvas tensión vs velocidad de deformación de los fluidos de perforación. Efecto de la concentración de PAC (a) y XGD (b).

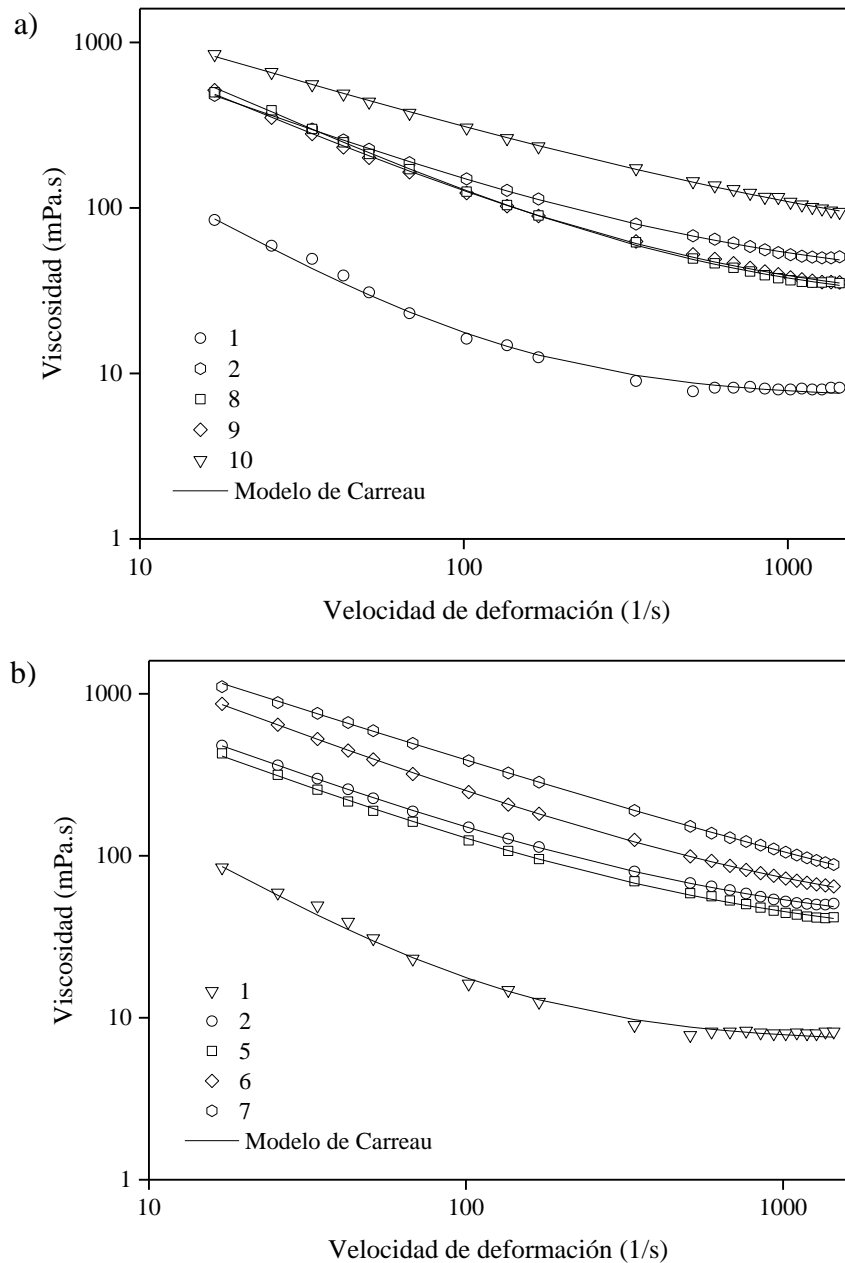


Figura 2.5. Curvas de viscosidad vs velocidad de deformación de los fluidos de perforación. Efecto de la concentración de PAC (a) y XGD (b). En líneas sólidas se indican las curvas simuladas con el modelo de Carreau.

En la Tabla 2.6 se presentan los resultados de la viscosidad plástica, calculada en el rango de 300-600 rpm siguiendo la norma API 13B1 (API recommended Practice 13B-1, 2003). Se observa que la viscosidad plástica para el fluido base está muy cerca del valor usado a nivel industrial para sistemas en base agua (aproximadamente 20-30 mPa.s). Adicionalmente, un aumento en la concentración de la XGD tiene un efecto mayor sobre la viscosidad plástica, aún utilizando una menor concentración de XGD que de PAC.

Tabla 2.6. Viscosidad plástica experimental.

Fluido	Viscosidad Plástica (mPa.s)	Desviación Estándar (S)
1	9,40	1,20
2	37,20	0,77
3	19,00	2,19
4	21,40	1,20
5	30,80	0,35
6	46,60	1,27
7	59,20	2,76
8	28,80	0,14
9	24,00	0,40
10	75,00	2,82

Estabilidad térmica

En la Figura 2.6 se muestran los resultados reométricos luego del ensayo de envejecimiento para el fluido base (fluido 2), el OBM y el fluido 6 conteniendo el doble de la concentración de XDG respecto de la del fluido base. Se observa que el fluido 6 envejecido exhibe un comportamiento reológico muy cercano al OBM. Estos resultados permiten un segundo nivel de optimización que indica concentraciones de $C_{XGD} = 3,00$ g/L y $C_{PAC} = 8,00$ g/L para los fluidos analizados.

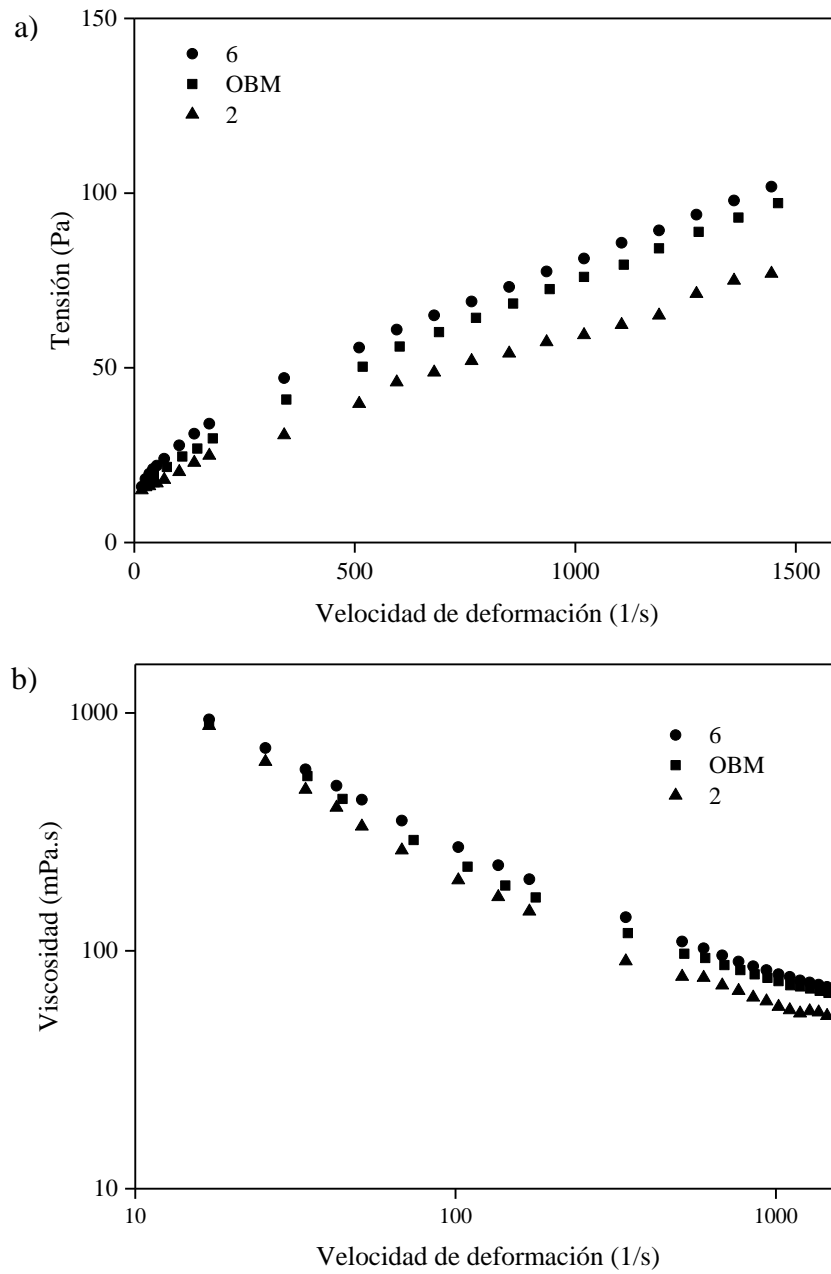


Figura 2.6. Resultados reométricos luego del envejecimiento para el fluido base, el OBM y el fluido 6.

Caracterización estructural

En las Figuras 2.7 y 2.8 se muestran las micrografías obtenidas por microscopía óptica y SEM de algunos de los fluidos preparados. Se puede observar el efecto de los polímeros estudiados sobre la estructura de los fluidos. Se observa una mayor aglomeración de partículas para los fluidos conteniendo los polímeros (PAC, XGD), en concordancia con el análisis reométrico, siendo más notable para el fluido con XGD (Fluido 6), lo que nuevamente confirma el mayor efecto viscosificante de XGD.

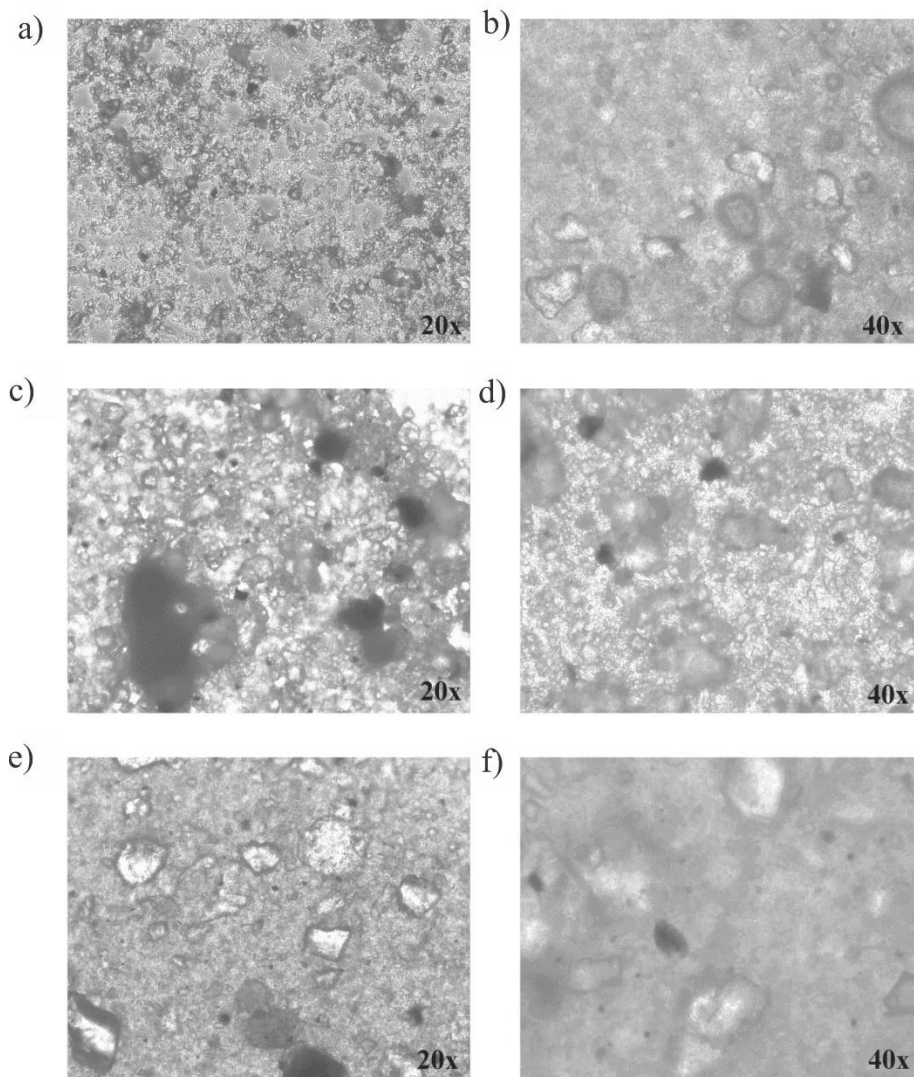


Figura 2.7. Micrografías obtenidas por microscopía óptica: a, b) Fluido 1 (sin polímeros); c, d) Fluido 6; y e, f) Fluido 10.

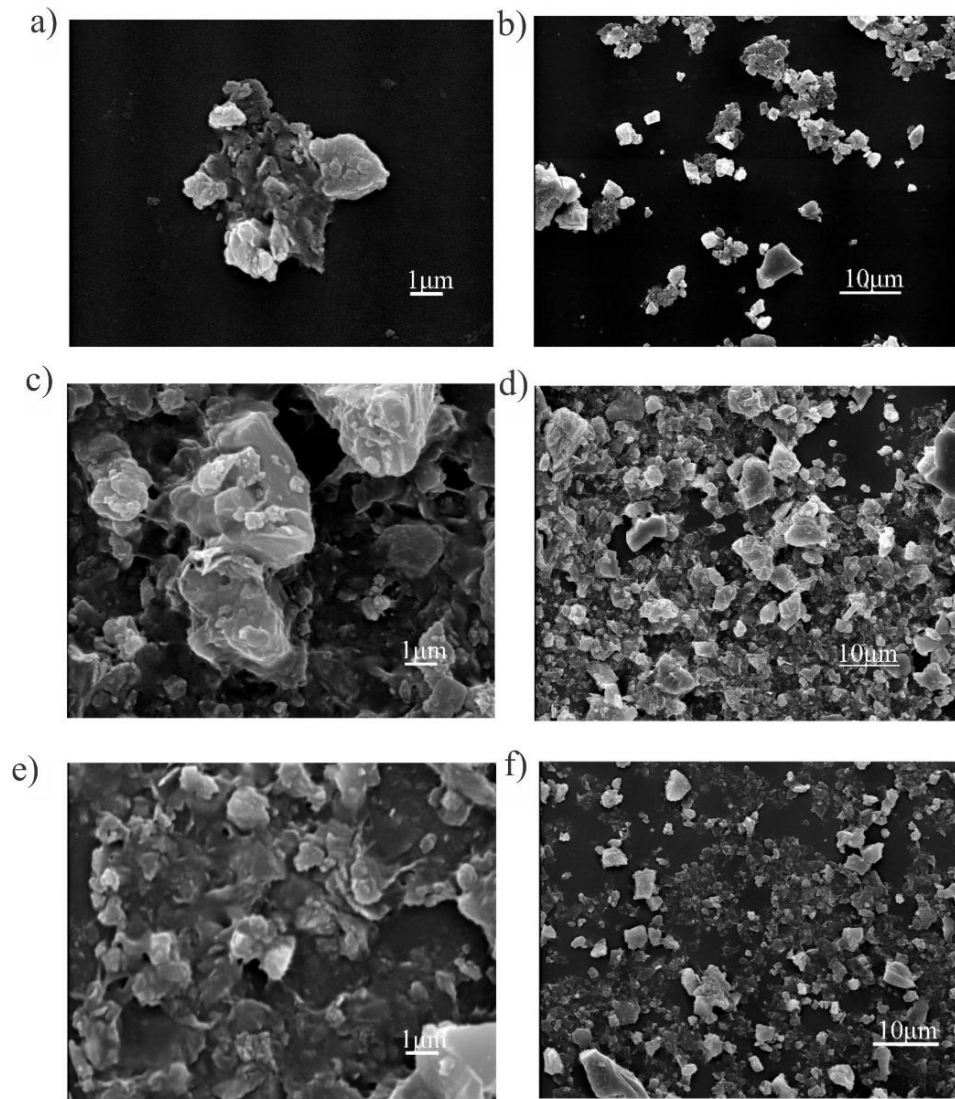


Figura 2.8. Micrografías obtenidas por SEM: a, b) Fluido 1 (sin polímeros); c, d) Fluido 6; y e, f) Fluido 10.

Propiedades de filtración de los WBMs

Los resultados de filtración antes del envejecimiento se presentan en las Figuras 2.9 y 2.10. Se observa un efecto significativo de ambos polímeros (PAC y XGD) en las propiedades de filtrado. Los resultados indican una acción complementaria: XGD disminuye la velocidad de filtración debido a su efecto viscosificante y la PAC sella la torta de filtrado. Además, se requieren altas concentraciones de polímero para reducir el volumen de filtrado a valores apropiados (menores de 10 mL). En general, el espesor de las tortas de filtrado obtenido es menor a 6 mm tal como es requerido.

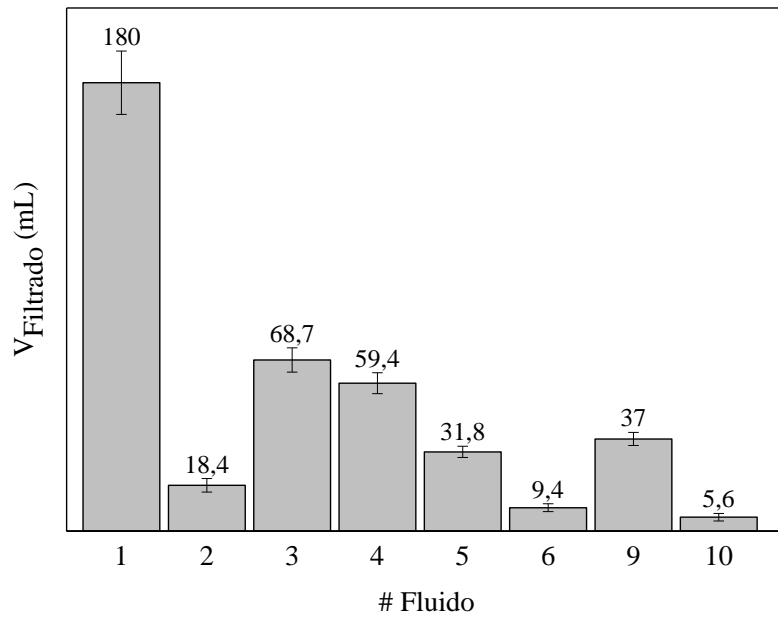


Figura 2.9. Volumen de filtrado (mL) luego de 30 min.

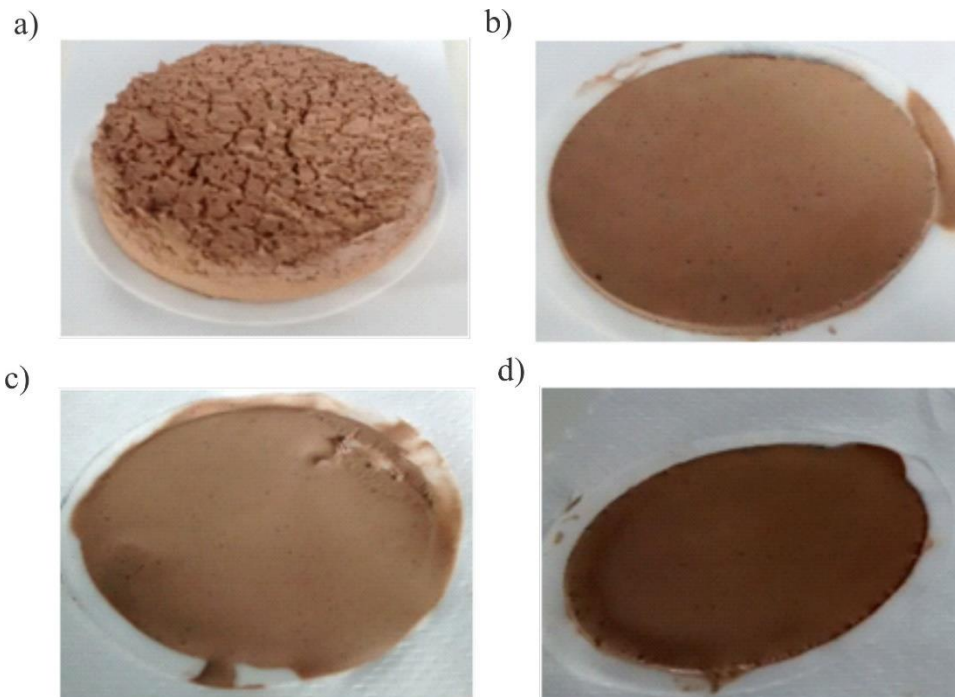


Figura 2.10. Fotografías obtenidas del ensayo de filtración: a) Fluido 1 (sin polímeros), b) Fluido 2, c) Fluido 10, y d) Fluido 6.

2.4.3. Estudio teórico

Con el propósito de estudiar teóricamente el comportamiento reológico, diferentes modelos fueron evaluados y comparados con los resultados experimentales obtenidos en este Capítulo. Para las condiciones estudiadas se corroboró que el comportamiento reológico de todos los fluidos puede ajustarse adecuadamente con el modelo de Carreau.

Los parámetros del modelo de Carreau se ajustaron a partir de los datos experimentales, utilizando una rutina de minimización de errores. En la Tabla 2.7 se presentan los parámetros del modelo junto con el error experimental, la desviación estándar (S), y el coeficiente de correlación (R^2). Los resultados que se muestran son valores promedio de las cuatro réplicas experimentales realizadas para cada muestra.

En la Figura 2.5 se comparan los resultados de viscosidad simulados y los obtenidos experimentalmente, observándose una buena concordancia entre ellos. Los parámetros η_0 y η_∞ muestran un mayor efecto pseudoplástico de la PAC, siendo más notable a altas concentraciones. El mayor índice de comportamiento de fluido (n) corresponde al fluido sin polímero, exhibiendo una tendencia al comportamiento newtoniano.

Tabla 2.7. Parámetros del modelo de Carreau para los fluidos analizados.

Fluido	$\eta_0 \times 10^4$	η_∞	λ	n	Error (%)	S	R^2
1	6,50	7,83 ^a	8,77 ^a	0,675 ^f	0,28	0,03	0,99
2	6,29	34,53 ^d	46,75 ^d	0,37 ^b	0,17	0,24	0,99
3	7,23	16,75 ^b	24,78 ^{b,c}	0,44 ^d	0,06	0,01	0,99
4	7,51	22,19 ^c	25,36 ^{b,c}	0,49 ^e	0,12	0,02	0,99
5	7,21	30,32 ^d	45,94 ^d	0,39 ^{b,c}	0,17	0,26	0,99
6	8,06	32,25 ^d	27,16 ^c	0,37 ^b	0,01	0,01	0,99
7	7,34	21,12 ^{b,c}	37,85 ^d	0,33 ^a	0,01	0,01	0,99
8	3,96	23,19 ^c	16,09 ^{a,b}	0,43 ^{c,d}	0,03	0,01	0,99
9	8,06	24,61 ^c	23,18 ^{b,c}	0,43 ^{c,d}	0,13	0,15	0,99
10	5,40	45,02 ^e	59,57 ^e	0,31 ^a	0,03	0,02	0,99

Los valores promedio en la misma columna con diferentes superíndices son significativamente diferentes ($p < 0,05$).

2.5. Conclusiones

Se diseñó un WBM que presentó características reológicas similares a los OBM utilizados en las formaciones “*shale*” de Argentina.

Se estudió el efecto de dos polímeros comerciales: PAC y XGD sobre las principales propiedades funcionales de los fluidos, tales como propiedades reológicas y de filtrado, estabilidad térmica y características estructurales. El análisis reométrico mostró un comportamiento pseudoplástico para todos los fluidos, en el rango de velocidad de deformación de 17 a 1.445 1/s.

Desde el punto de vista tecnológico, se pudo obtener una composición de polímeros óptima para el WBM ($C_{PAC} = 8,00$ g/L y $C_{XGD} = 3,00$ g/L), asegurando propiedades muy similares al OBM.

La caracterización estructural indicó un alto efecto viscosificante de los polímeros asociados a la aglomeración de partículas, más notable para la XGD. Además, se verificó el efecto de la PAC como agente de control de filtrado.

Los parámetros reológicos se obtuvieron siguiendo el modelo de Carreau.

El envejecimiento de algunos fluidos permitió alcanzar un segundo nivel de optimización del WBM con respecto al OBM.

Capítulo 3

Uso de Nanofibrillas de Celulosa (CNFs) como Reemplazo de la Goma Xantana (XGD) en Fluidos de Perforación en Base Agua (WBM) para Formaciones Shale de Argentina

3.1. Introducción

En los últimos años, se han estudiado y empleado diferentes aditivos en los WBMs para mejorar las propiedades reológicas y de filtración. Entre ellos, se han investigado ampliamente *polímeros naturales* (almidón, proteína de soja, goma arábica, goma guar, goma diutam, goma welan, goma xantana - XGD -, celulosa polianiónica - PAC -, goma de tamarindo, escleroglucano, quitina y otros derivados de la celulosa) (Rober y Baker, 1974; Carico y Bagshaw, 1978; Caenn y Chillingar, 1996; Navarrete et al., 2000 y 2001; Warren et al., 2003; Mahto y Sharma, 2004; Iscan y Kok, 2007; Hamed y Belhadri, 2009; Ezell et al., 2010; Menezes et al., 2010; Olatunde et al., 2012; Gao, 2015; Jang et al., 2015; Li et al., 2015a; Li et al., 2018), *polímeros sintéticos* (poliacrilamida y poliacrilatos) (Yang et al., 2013; Nunes et al., 2014) y *nanopartículas inorgánicas* (Sayyadnejad et al., 2008; Sensoy et al., 2009; kosynkin et al., 2011; Sharma et al., 2012; Cheraghian et al., 2013; Nasser et al., 2013; Fazelabdolabadi et al., 2014; Barry et al., 2015; Ismail et al., 2016).

Más recientemente, se han reportado numerosos estudios sobre el desarrollo de nuevas formulaciones para los WBMs, desde el punto de vista ambiental, económico y de rendimiento. En este sentido, la utilización de polímeros provenientes de fuentes

renovables y biodegradables que también exhiban buenas propiedades y bajo costo representa una alternativa atractiva para el diseño de WBM's ambientalmente benignos.

Los potenciales usos de los derivados lignocelulósicos han generado un enorme interés en el desarrollo de nuevos productos con alto valor agregado no solo en la comunidad científica, sino también en la industria (Xu et al., 2013; Li et al., 2015d).

Las fibras lignocelulósicas se pueden describir como materiales naturales compuestos, donde las nanofibrillas de celulosa se unen entre sí principalmente con hemicelulosa y lignina. Según sea la organización de las cadenas, se pueden encontrar diferentes regiones dentro de la estructura de las fibras. Las cadenas de celulosa altamente ordenadas dan lugar a la formación de regiones cristalinas, mientras que las cadenas de celulosa desordenadas, mezcladas con hemicelulosas y lignina forman las regiones amorfas (Panshin y De Zeeuw, 1970; Sjöström, 1993).

La celulosa es el principal componente de los materiales lignocelulósicos (alrededor del 45% en las especies de madera) y se ha utilizado en gran medida durante milenios para satisfacer las necesidades humanas (Klemm et al., 2011). Es un homopolímero lineal formado por unidades de β -D-glucopiranosas unidas mediante enlaces (1-4) glicosídicos (Sjöström, 1993; O'Sullivan, 1997). Las cadenas están conectadas por enlaces tipo puente hidrógeno inter e intramoleculares confiriéndole a las fibras rigidez, estabilidad e insolubilidad en el agua (Moon et al., 2011).

Debido al avance de la nanotecnología y/o nanociencia los materiales lignocelulósicos han podido ser fraccionados hasta alcanzar la escala nanométrica, donde gran parte de sus componentes pueden separarse y utilizarse en diferentes aplicaciones. Esta reducción en la dimensión de la celulosa a la nanoescala así como su morfología, la relación de aspecto, la química de la superficie y la energía superficial le han impartido propiedades diferentes en comparación con las fibras de celulosa, tales como el rendimiento mecánico y la estabilidad térmica (Klemm et al., 2005).

Para aislar la nanocelulosa se han estudiado ampliamente diferentes materias primas y procesos. La nanocelulosa se puede producir de manera efectiva a partir de materiales lignocelulósicos como la madera, el algodón, el lino, la caña de azúcar y los residuos agrícolas (Herrick et al., 1983; Turbak et al., 1983; Nakagaito and Yano, 2004; Pääkkö et al., 2007; Spence et al., 2011) hasta las bacterias y los tunicados (Nakagaito et al., 2005; Capadona et al., 2007; Olsson et al., 2010; Jorfi et al., 2013). La fuente, junto a

la elección del procesamiento para su producción, tienen un impacto directo en las características morfológicas, reológicas y ópticas y la relación de aspecto entre otras (Klemm et al., 2011; Moon et al., 2011). Existen tres grupos principales de nanocelulosas: los nanocristales de celulosa (CNC); las nanofibrillas de celulosa (CNF); y la nanocelulosa bacteriana (BNC). Aunque las investigaciones que involucran la utilización de BNC están aumentando considerablemente (Hu et al., 2011; Nimeskern et al., 2013; Picheth et al., 2014; Pirich et al., 2015; Marchetti et al., 2017), la producción y los rendimientos que involucran a la CNC y a la CNF ya han sido notablemente optimizados. El método que se aplica frecuentemente en la obtención de la CNC implica la disolución de la región amorfa de las fibrillas elementales. Los nanocristales de celulosa (también conocidos como “whiskers”) generalmente se aíslan mediante hidrólisis ácida (Postek et al., 2011). Mediante este proceso, se pueden obtener cristales de 10-20 nm de ancho y varios cientos de nm de largo (Xu et al., 2013). Las CNFs pueden producirse mediante desintegración mecánica o combinando tratamientos mecánicos con tratamientos enzimáticos o químicos previos para reducir el consumo de energía del proceso y mejorar las propiedades de las nanofibrillas (Pääkkö et al., 2007; Klemm et al., 2011; Moon et al., 2011). Luego del proceso mecánico, tanto la región cristalina como la amorfa permanecen en la estructura, dando lugar a la formación de las CNF, con un diámetro mucho menor al de la fibra elemental original. Las partículas de CNF son estructuras largas y flexibles, y presentan un diámetro de fibrilla similar o mayor al de la CNC (Xu et al., 2013), además forman geles en suspensiones con bajo contenido de sólidos (2% m/m).

Aunque la mayoría de los estudios sobre nanocelulosa implican la producción de CNF a partir de fibras de celulosa totalmente blanqueadas, en la última década se ha reportado un creciente interés en la utilización de nanofibrillas de celulosa que contienen lignina (Spence et al., 2010a,b; Solala et al., 2012; Rojo et al., 2015; Bian et al., 2017; Diop et al., 2017). La utilización de pulpas de celulosa sin blanquear para producir CNF con lignina residual y hemicelulosas, es una alternativa interesante en términos de la facilidad de la desfibrilación, así como en las propiedades de barrera, y la termoplasticidad, entre otros (Ferrer et al., 2012; Wang et al., 2012a; Rojo et al., 2015; Nair et al., 2017). Desde el punto de vista económico y ambiental, la producción de nanofibrillas de celulosa conteniendo lignina podría resultar beneficiosa debido a que se evitarían los procesos de eliminación de la lignina y los tratamientos posteriores de

blanqueo contribuyendo a una práctica con ventajas ambientales (Spence et al., 2010b; Rojo et al., 2015).

Las características de las nanocelulosas descriptas previamente resultan ser de interés para su uso en diferentes campos, como son los materiales compuestos, en dispositivos para el almacenamiento de energía (celdas solares, baterías, supercondensadores), embalajes y recubrimientos, aerogeles e hidrogeles, compuestos biodegradables, procesos de remediación de agua, films y recubrimientos, aplicaciones medicinales, nanotubos magnéticos, baterías, entre otros (Li et al., 2015d, De France et al., 2017; Du et al., 2017; Hubbe et al., 2017; Kargarzadeh et al., 2017; Mahfoudhi y Boufi, 2017; Ng et al., 2017; Voisin et al., 2017; Seabra et al., 2018). A pesar de los diversos estudios publicados sobre el uso de nanocelulosa para diferentes aplicaciones, hay relativamente pocos que se refieren a la utilización de nanocelulosa como aditivo en fluidos de perforación. Por ejemplo, Li et al. (2015b,c), y Song et al. (2016a,b) investigaron el efecto de la CNC y la CNF sobre las propiedades reológicas y de filtración de dispersiones acuosas conteniendo nanocelulosa a partir de pulpas totalmente blanqueadas, bentonita (BT) y PAC. Sin embargo, no se han encontrado publicaciones sobre la adición de la nanocelulosa desde pulpas no blanqueadas como aditivo en WBM. Además, no se han reportado estudios de nanocelulosa como aditivo en WBM específicos para formaciones “*shale*”.

En este capítulo, se propone una alternativa de diseño de los WBM para formaciones “*shale*” con ventajas medioambientales y económicas. En particular, se estudia el reemplazo de XGD, un polímero natural con propiedades viscosificantes y viscoelásticas, y estable en un amplio rango de temperatura, salinidad y pH. Debido a su estructura química, bajo costo y a sus características ambientales, se proponen dos tipos de CNFs (blanqueada y sin blanquear), como alternativa para dicho reemplazo y se estudia el desempeño como aditivo en WBM. Se evalúa el efecto de la concentración de BT, CNFs, XGD y PAC sobre el comportamiento reológico y las propiedades de filtración de los WBM. La caracterización reométrica de los fluidos se complementa con el análisis estructural y la evaluación de las características de filtrado. Finalmente, se emplea el modelo reológico de Sisko para describir teóricamente el comportamiento de los fluidos en función de la composición de los polímeros. Además, se presentan estudios específicos sobre WBM para “*shale*” de Argentina. Los resultados obtenidos en este Capítulo fueron publicados en una revista científica internacional [Villada et al. (2018), “Cellulose

nanofibrils as a replacement for xanthan gum (XGD) in water based muds (WBM) to be used in shale formations”, *Cellulose* 25, 7091-7112].

3.2. Materiales y métodos

3.2.1. Preparación de las CNFs

Las pulpas de celulosa fueron producidas por la fábrica de pulpas la Montañesa (Torraspapel – Grupo Lecta, España), y suministradas luego al Instituto Nacional de Agricultura y Alimentos para la Investigación y la Tecnología (INIA, España). Se evaluaron dos tipos de nanofibrillas de celulosa; la primera obtenida a partir de un tratamiento de una pulpa *Kraft de Abedul* blanqueada y no secada (B-CNF) y la segunda a partir de una pulpa *Kraft de Eucalyptus Globulus* no blanqueada (L-CNF). Luego de los tratamientos aplicados, el contenido de lignina para B-CNF fue menor al 1% y 5,7% para L-CNF. Las nanofibrillas de celulosa se produjeron en el Centro de Investigación Técnico VTT de Finlandia Ltd. (Espoo, Finlandia).

Antes de la producción de nanocelulosa, las pulpas lignocelulósicas fueron lavadas con NaHCO_3 con el fin de convertir los grupos carboxílicos en su forma sódica (“sodium form”). Este paso ha sido utilizado ampliamente para aumentar las fuerzas de repulsión entre las fibras y permitir una posterior desfibrilación mecánica (Scallan y Grignon, 1979; Horvath et al., 2006, Ferrer et al., 2012; Lahtinen et al., 2014).

Ambas pulpas de celulosa se diluyeron aproximadamente al 1,8% m/m de consistencia y luego se dispersaron para evitar la formación de agregados. Las nanofibrillas de celulosa se obtuvieron utilizando un molino de fricción Supermasscolloider MKZA10-15J (Masuko Sangyo Co., Fiber) seguido de un Microfluidizador M7115-30 (Microfluidics Corporation). En el molino, las suspensiones pasaron entre una piedra estacionaria y otra giratoria, produciendo la ruptura y la delaminación de las fibras. Posteriormente, las suspensiones se forzaron a pasar a través de una cámara pequeña con una geometría específica que permitió la fractura de la fibra en porciones aún más pequeñas. Finalmente, se obtuvieron suspensiones de nanocelulosa tipo gel para ambas muestras.

3.2.2. Caracterización de las CNFs

Morfología

Para la caracterización morfológica de las CNFs se emplearon las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Los análisis de SEM se realizaron en un microscopio JEOL JSM-35C equipado con el programa de adquisición de imágenes JEOL SemAfore. Las muestras (al 0,1% m/m) se

colocaron sobre un tubo de aluminio, se recubrieron con oro en una atmósfera de argón (SPI Supplies, 12157-AX) usando condiciones suaves (dos pulverizaciones de 40 s cada una con una intensidad de 15 mA) y se examinaron utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV. Adicionalmente la morfología y la rugosidad de las dispersiones de CNFs se evaluaron por AFM utilizando un microscopio de sonda de barrido Agilent modelo 5400 (USA). A tales efectos, los nanofilms de las suspensiones de CNFs se prepararon mediante “drop casting” sobre una superficie de silicio (10 mm × 10 mm) y se dejaron secar a temperatura ambiente. Luego, las superficies se montaron en soportes de aluminio. El barrido de exploración se realizó en modo de contacto intermitente o modo “tapping”, utilizando sondas Bruker AFM (modelo TESPA, dopado con Si, frecuencia: 320 kHz, constante de fuerza: 42 N/m). Finalmente, las imágenes de AFM se analizaron utilizando el software Gwyddion.

Comportamiento reológico en estado estacionario

Para la caracterización reológica, se prepararon suspensiones acuosas de CNFs (B-CNF o L-CNF) al 0,5% m/m y usando un tratamiento ultrasónico por 15 min. Las propiedades reológicas de las suspensiones se midieron usando un viscosímetro Brookfield DV3TRV (cono-plato). Se usó la configuración CP-51Z en un rango de velocidad de deformación de 3,84-960 1/s a una temperatura de 25 °C. Antes de cada medida de viscosidad, las muestras se sometieron a esfuerzos cortantes a 960 1/s durante 30 s a fin de eliminar cualquier historia mecánica. Se realizaron tres replicas para garantizar la reproducibilidad de los resultados.

Estabilidad térmica

Para determinar la estabilidad térmica de las CNFs se realizaron análisis termogravimétricos (TGA). Se usó una termobalanza Q500 de TA Instruments. La velocidad de calentamiento aplicada fue de 10 °C/min comenzando desde temperatura ambiente hasta 800 °C en una atmósfera de nitrógeno (100 mL/min), y empleando una bandeja de platino. El peso de la muestra fue de aproximadamente 5,0 mg. La temperatura del TGA se calibró con la temperatura de Curie de una muestra estándar de cobre, proporcionada por TA Instruments.

Carga superficial y potencial Z

Para estudiar la estabilidad dinámica de las suspensiones, se midió el potencial Z y la densidad de carga. Las mediciones del potencial Z se realizaron a pH 7,00 utilizando

un equipo Zetasizer Nano-series Malvern (ZS90). Las suspensiones de CNF se diluyeron previamente (0,1% m/m) en agua desionizada y se sonicaron durante 10 min.

Las densidades de carga de las nanofibrillas se midieron por el método de titulación de polielectrolitos. Se utilizó como titulante una solución de policloruro de dialildimetilamonio (pDADMAC), 450 μ N, Sigma-Aldrich con un peso molecular medio de 400-500 kDa. Esta solución se validó previamente con polivinil sulfato de potasio 0,001 N (solución estándar de AppChem Ltd UK, Inglaterra). Las titulaciones se realizaron a una fuerza iónica de NaCl 0,0001 N y pH 8,4; y utilizando un detector de corriente continua Chemtrac (CCA 3100).

3.2.3. Preparación de los WBM

Con el fin de evaluar posibles sustituciones del aditivo XGD sobre los WBM se estudiaron tres sistemas: **S-BCNF** (BT / B-CNF / PAC / H₂O), **S-LCNF** (BT / L-CNF / PAC / H₂O), y **S-XGD** (BT / XGD / PAC / H₂O). En cada uno de ellos los fluidos se prepararon considerando diferentes concentraciones de CNFs (B-CNF, L-CNF), XGD, BT y PAC como se muestra en la Tabla 3.1. El conjunto de concentraciones se seleccionó en base a la información reportada (INTEQ, 1998; Li et al., 2015b; Li et al., 2018).

La preparación de los fluidos se realizó siguiendo el procedimiento estándar API para fluidos de perforación (API Recommended Practice 13B-1, 2003) con un cierto orden de adición preestablecido. Brevemente, se mezclaron agua y BT en un recipiente de 500 mL mediante agitación por 30 min. La suspensión se dejó en reposo durante 16 h a temperatura ambiente. Luego, se añadieron B-CNF, L-CNF o XGD, y las mezclas se agitaron durante 10 min. Finalmente, se añadió PAC y las suspensiones se agitaron nuevamente durante 10 min. Los aditivos BT, XGD y PAC fueron provistos por empresas de servicios petroleros de Argentina.

Adicionalmente, se prepararon los WBM específicos para formaciones “*shale*” de Argentina conteniendo L-CNF, cuyas composiciones se muestran en la Tabla 3.2. Es importante aclarar que la preparación de dichos fluidos siguió el mismo procedimiento y utilizó los mismos aditivos que en el diseño del fluido base presentado en el Capítulo 2. Así, estos fluidos son similares en cuanto a su composición, excepto que contienen L-CNF en lugar de XGD con concentración variable para estudiar su efecto sobre las propiedades de interés.

Tabla 3.1. Composición de los fluidos correspondientes a los sistemas S-BCNF, S-LCNF, y S-XDG.

Sistemas S-BCNF: BT/B-CNF/PAC/H ₂ O				Sistemas S-LCNF: BT/L-CNF/PAC/H ₂ O				Sistemas S-XGD: BT/XGD/PAC/H ₂ O			
Fluido	BT (% m/m)	B-CNF (% m/m)	PAC (% m/m)	Fluido	BT (% m/m)	L-CNF (% m/m)	PAC (% m/m)	Fluido	BT (% m/m)	XGD (% m/m)	PAC (% m/m)
1B-CNF	0,00	0,50	0,50	1L-CNF	0,00	0,50	0,50	1XGD	0,00	0,50	0,50
2B-CNF	1,00	0,50	0,50	2L-CNF	1,00	0,50	0,50	2XGD	1,00	0,50	0,50
3B-CNF	3,00	0,50	0,50	3L-CNF	3,00	0,50	0,50	3XGD	3,00	0,50	0,50
4B-CNF	4,50	0,50	0,50	4L-CNF	4,50	0,50	0,50	4XGD	4,50	0,50	0,50
5B-CNF	6,00	0,50	0,50	5L-CNF	6,00	0,50	0,50	5XGD	6,00	0,50	0,50
6B-CNF	4,50	0,00	0,50	6L-CNF	4,50	0,00	0,50	6XGD	4,50	0,00	0,50
7B-CNF	4,50	0,10	0,50	7L-CNF	4,50	0,10	0,50	7XGD	4,50	0,10	0,50
8B-CNF	4,50	0,25	0,50	8L-CNF	4,50	0,25	0,50	8XGD	4,50	0,25	0,50
9B-CNF	4,50	0,50	0 00	9L-CNF	4,50	0,50	0,00	9XGD	4,50	0,50	0 00
10B-CNF	4,5 0	0,50	0,10	10L-CNF	4,50	0,50	0,10	10XGD	4,50	0,50	0,10
11B-CNF	4,50	0,50	0,25	11L-CNF	4,50	0,50	0,25	11XGD	4,50	0,50	0,25

Tabla 3.2. Concentración de L-CNF, XGD y PAC en WBM's para "shale" de Argentina.

(Las concentraciones de los otros aditivos son iguales a las correspondientes al fluido base diseñado en el Capítulo 2).

Fluido	C _{XGD} (% m/m)	C _{PAC} (% m/m)	C _{L-CNF} (% m/m)
Fluido base	0,15	0,80	—
A	—	0,80	0,15
B	—	0,80	0,30
C	—	0,80	0,45

3.2.4. Caracterización de los WBM

Caracterización reológica en estado estacionario

Las propiedades reológicas de los fluidos se midieron empleando un viscosímetro Brookfield DV3TRV (cono-plato) y utilizando los mismos parámetros descriptos anteriormente para las suspensiones acuosas de CNF.

Propiedades de filtración

Las propiedades de filtración, se midieron siguiendo las recomendaciones de las normas API, utilizando un filtro prensa con CO₂ como gas de presurización a 6,80 atm y papel de filtro Whatman N° 50. En cada prueba estándar, 100 mL de los fluidos se agitaron mecánicamente por 5 min y se ingresaron en la celda del filtro. Posteriormente la celda se selló y presurizó. Finalmente, el filtrado se colectó en una pipeta graduada a 0,16; 5; 7,5; 10; 15; 20; 25 y 30 min a temperatura ambiente. El resultado obtenido de dicho ensayo es la torta de filtrado.

La velocidad de filtración se calculó a partir del flujo que atraviesa la torta de filtrado formada. En detalle, el procedimiento incluye: i) la formación de la torta de filtrado siguiendo las recomendaciones de las normas API como fue descripto previamente; ii) la eliminación del fluido restante en la celda; iii) la adición de 100 mL de agua destilada sobre la torta en la celda del filtro prensa; iv) el sellamiento y la presurización de la celda a 6,80 atm; y v) la medición del volumen de fluido filtrado a los 0,16; 5; 7,5; 10; 15; 20; 25 y 30 min a temperatura ambiente (Li et al., 2015b). Finalmente, las tortas de filtrado se removieron y secaron a temperatura ambiente, y se midieron sus espesores por medio de un calibre. La velocidad de filtración se obtuvo de la pendiente de la recta que ajustó el gráfico volumen de filtrado vs tiempo.

La permeabilidad de las tortas de filtrado se calculó aplicando la ley de Darcy como:

$$K_C = \frac{\mu t_c dv}{\Delta P A dt} = \frac{\mu t_c q}{\Delta P A} \quad (3.1)$$

donde: μ es la viscosidad del filtrado a 25 °C (1,00 cP), t_c es el espesor de cada torta de filtrado (cm), ΔP es la diferencia de presión (6,80 atm), A es el área de la sección transversal (44,16 cm²) y q es la velocidad de filtración (cm³/s) determinada según se describió en el párrafo anterior.

Caracterización estructural

La morfología de los WBM se observó mediante SEM utilizando el mismo equipo mencionado con anterioridad y siguiendo el mismo procedimiento para la preparación de las muestras. Estos análisis se llevaron a cabo con el fin de analizar los cambios morfológicos y estructurales del WBM debido a la interacción de los diferentes aditivos.

Ensayo dinámico de envejecimiento

Las pruebas de envejecimiento se desarrollaron utilizando un horno de rolado (OFITE), a 91 °C durante 16 h. Para este ensayo, 100 mL de fluido se adicionaron en una celda de acero inoxidable y se pusieron en el horno, bajo rotación continua. Luego del envejecimiento las propiedades reológicas se determinaron siguiendo el mismo procedimiento utilizado para los fluidos sin envejecer.

3.2.5. Estudio teórico

A efectos de estudiar teóricamente el comportamiento reológico de los fluidos se consideraron y analizaron diferentes modelos. En el rango estudiado el modelo de Sisko permitió predecir adecuadamente la relación entre la viscosidad y la velocidad de deformación η vs $f(\dot{\gamma})$, según:

$$\eta = \eta_{\infty} + k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.2)$$

donde: η_{∞} (mPa.s) es la viscosidad a una velocidad de deformación infinita, k (mPa.s) es el índice de consistencia de flujo a bajas velocidades de deformación, $\dot{\gamma}$ (1/s) es la velocidad de deformación y n es el índice de comportamiento del fluido. Las viscosidades en corte estacionario proporcionan propiedades reológicas útiles de los WBM bajo una velocidad de deformación relativamente alta. Sin embargo, varios fenómenos en los WBM no se pueden describir únicamente mediante las propiedades viscosas y se requiere caracterizar los WBM a bajas velocidades de deformación utilizando ensayos dinámicos.

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Caracterización de las CNFs

Morfología

Las fotografías de las suspensiones de CNF se presentan en la Figura 3.1. Como se puede observar, la diferencia en la coloración de ambas suspensiones de CNF se debe a la presencia de lignina residual (L-CNF). La B-CNF se obtuvo a partir de pulpa de celulosa completamente blanqueada como material de partida.

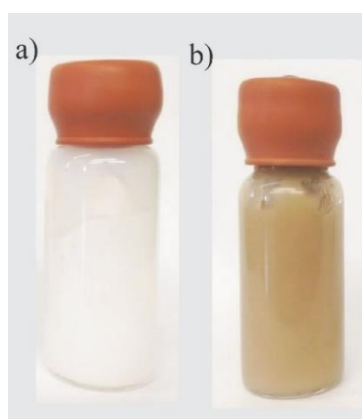


Figura 3.1. Suspensiones de CNFs: a) B-CNF obtenida de una pulpa totalmente blanqueada, y b) L-CNF obtenida de una pulpa de celulosa conteniendo lignina residual.

Las fibras se desintegraron principalmente por molienda y delaminación durante su proceso de obtención. En las Figuras 3.2 y 3.3, se presentan las micrográficas obtenidas por SEM y AFM, respectivamente. Al comparar las imágenes de SEM de la B-CNF con las de la L-CNF, se puede observar que la nanocelulosa que contiene lignina [Figuras 3.2 c-d)] muestra en su estructura un mayor grado de fibrilación en comparación con B-CNF [Figuras 3.2 a-b)]. Además, las muestras presentan aglomerados en una escala de pocos cientos de nanómetros a micrones, los cuales también se pueden observar en el análisis de la sección transversal de la imagen de amplitud ($1,0\ \mu\text{m} \times 1,0\ \mu\text{m}$) obtenida con AFM.

La Figura 3.3 muestra las imágenes de amplitud mediante AFM de las CNFs obtenidas. El diámetro medio de las fibrillas y la desviación estándar son $15,7 \pm 3,1$ y $14,8 \pm 4,6$ nm para las muestras B-CNF y L-CNF, respectivamente (calculados con el software ImageJ). Estos resultados sugieren una reducción del diámetro de las fibras, debido al contenido de lignina residual y hemicelulosa, y están en concordancia con

estudios reportados (Ferrer et al., 2012; Rojo et al., 2015). Además, la presencia de lignina induce la estabilidad de los mecanoradicales producidos durante la desfibrilación mecánica disminuyendo la atracción entre las fibrillas y favoreciendo su separación (Solala et al., 2012). En consecuencia, se esperan diámetros de fibrillas más pequeños a mayores contenidos de lignina y hemicelulosa.

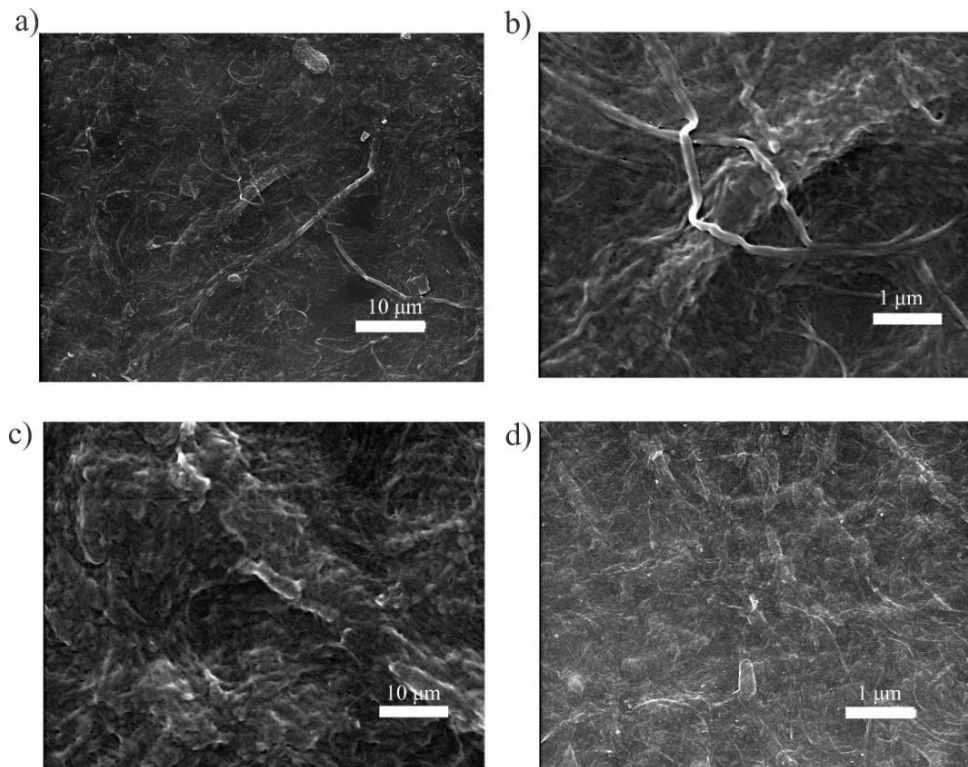


Figura 3.2. Micrografías obtenidas por SEM: a, b) B-CNF; y c, d) L-CNF.

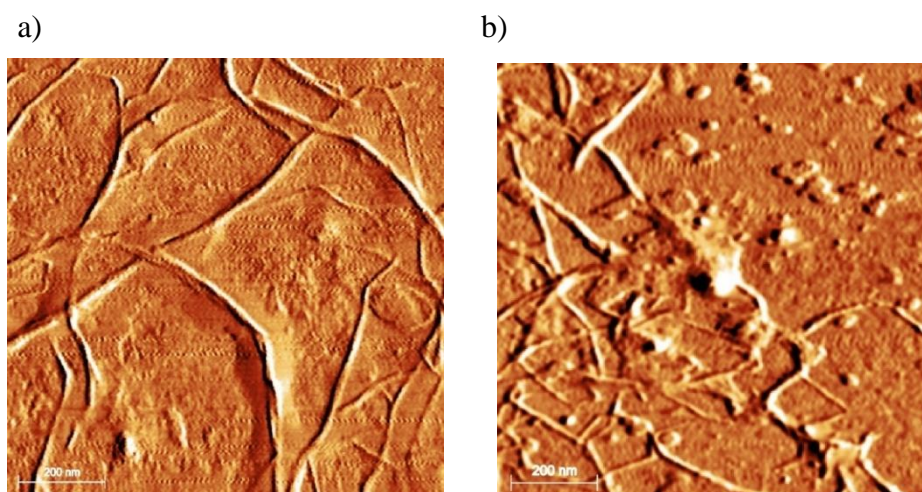


Figura 3.3. Micrografías de amplitud ($1,0 \mu\text{m} \times 1,0 \mu\text{m}$) obtenidas por AFM: a) B-CNF, y b) L-CNF.

A partir de las micrografías de AFM se obtuvieron valores de rugosidad RSM (Root Mean Square) de $3,33 \text{ nm} \pm 0,33$ y $2,83 \pm 0,40 \text{ nm}$ para B-CNF y L-CNF, respectivamente. La rugosidad puede considerarse como un indicador del diámetro de las fibrillas y del grado de disposición en la superficie al secarse las mismas (Ferrer et al., 2012; Rojo et al., 2015). Así, la rugosidad de L-CNF en comparación con B-CNF sugiere diámetros más pequeños [Figura 3.3 b)]. Esta observación es consistente con otros trabajos donde también se observaron diámetros más pequeños de nanocelulosa en pulpas no blanqueadas (Ferrer et al., 2012; Rojo et al., 2015). Dichas características se atribuyen a la capacidad de la lignina para promover la fibrilación, en función de su capacidad para eliminar los radicales obtenidos mediante el proceso mecánico de fibrilación (Solala et al., 2012; Rojo et al., 2015). Asimismo, la pérdida de hemicelulosas durante la deslignificación influye en el tamaño de las fibrillas y en su distribución (Tenhunen et al., 2014).

Cargas superficiales y Potencial Z

Los resultados de la densidad de carga y el potencial Z se muestran en la Tabla 3.3. Como puede observarse, ambas CNFs presentan cargas superficiales negativas, atribuidas a su proceso de manufactura. En concordancia con Horvath et al. (2006) y Ferrer et al. (2012), en la producción de nanocelulosa, las pulpas lignocelulósicas se lavan a la “sodium form”, antes de su fibrilación. Este paso aumenta las fuerzas de repulsión entre las fibras, por el desplazamiento del equilibrio $-\text{COOH} \leftrightarrow -\text{COO}^-$ hacia la derecha, lo que permite una posterior desfibrilación mecánica. Además, es conocido que las fibras en su “sodium form” tienen mayores tendencias al hinchamiento, contribuyendo a facilitar el proceso de fibrilación (Scallan y Grignon, 1979; Lahtinen et al., 2014).

Tabla 3.3. Valores de densidad de carga y potencial Z de las CNFs.

Muestra	Densidad de carga ($\mu\text{eq/g}$)	Potencial ζ (mV)
B-CNF	$-50,11 \pm 0,51$	$-24,70 \pm 0,70$
L-CNF	$-58,00 \pm 0,85$	$-34,70 \pm 2,40$

La menor densidad de carga y el menor potencial Z de B-CNF se pueden atribuir principalmente a la pérdida de hemicelulosas durante la deslignificación, especialmente de los glucuronoxilanos, como se observó en estudios previos (Ferrer et al., 2012).

Comportamiento reológico

En la Figura 3.4 se presentan las curvas de viscosidad vs velocidad de deformación para las suspensiones acuosas, tanto de la B-CNF completamente blanqueada como de la L-CNF sin blanquear. Se observa que ambas suspensiones acuosas de nanocelulosa mostraron un comportamiento reológico similar. Sin embargo, a mayores velocidades de deformación, la B-CNF presenta mayor viscosidad en comparación con la L-CNF. Tal comportamiento puede explicarse a partir de las características superficiales de las CNFs, así la mayor carga superficial de L-CNF promueve una suspensión coloidal más estable y una mayor facilidad de alinearse bajo condiciones de tensión.

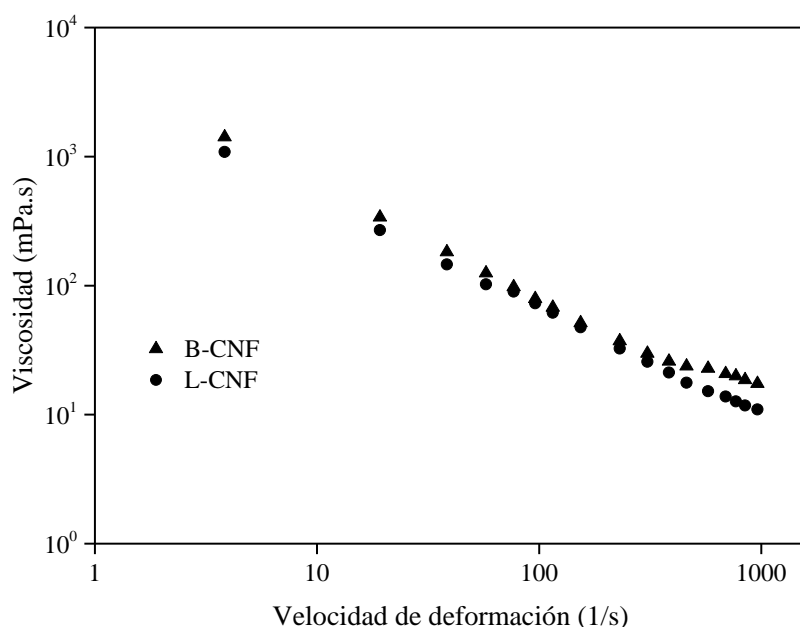


Figura 3.4. Resultados reométricos de las suspensiones acuosas de B-CNF y L-CNF.

Estabilidad térmica

Los termogramas correspondientes a la B-CNF y L-CNF se muestran en la Figura 3.5 [a) TGA; b) derivada de TGA (DTG)]. En general, las CNFs exhibieron una considerable estabilidad térmica, más notable para la L-CNF. La diferencia entre las dos muestras puede atribuirse a la cantidad adicional de enlaces de hidrógeno presentes entre la celulosa, la lignina y las hemicelulosas, así como las interacciones adicionales entre estos componentes (Wang et al., 2012a). Por otra parte, la lignina se descompone en un rango de temperatura más amplio (120-500 °C) que los otros componentes de las fibras de la madera nativa, debido a las diferentes estabilidades térmicas de los oxígenos presentes en los

grupos funcionales de su estructura (Fenner and Lephardt, 1981; Kim et al., 2006; Bredu and Vasile, 2010; Vänskä et al., 2016).

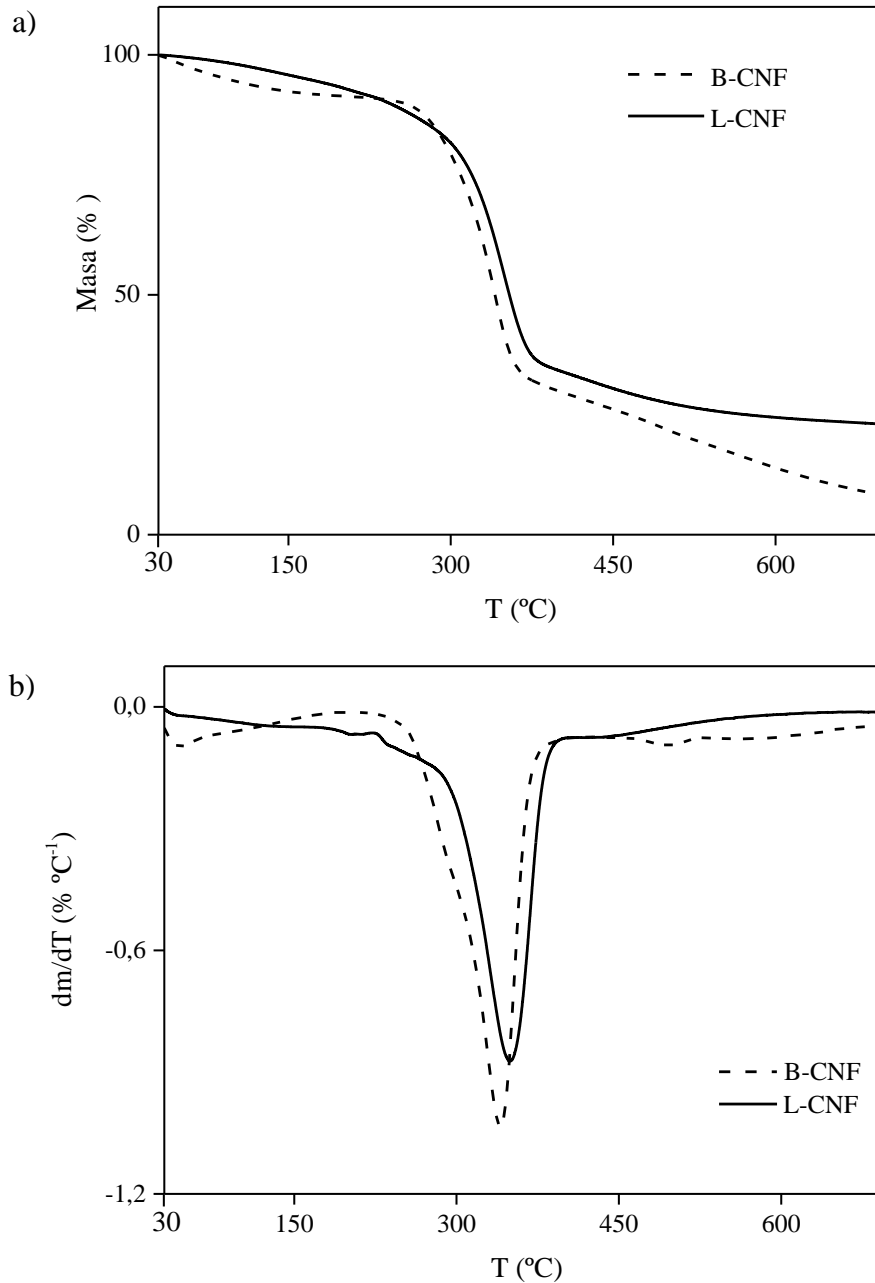


Figura 3.5. Termogramas de las CNFs obtenidos mediante: a) TGA, y b) DTG.

3.3.2. Caracterización de los WBM

Debido a las diferencias discutidas previamente en la estructura, composición, dimensión, morfología, características superficiales, y comportamiento reológico para

ambas CNFs, se espera que la B-CNF y la L-CNF afecten de manera diferente las propiedades reológicas y de filtración de los WBM.

Los resultados de los WBM se presentan en dos partes. Primero, se analiza el efecto de la composición sobre las propiedades reológicas y de filtración de los sistemas simples **S-BCNF** (BT / B-CNF / PAC / H₂O), **S-LCNF** (BT / L-CNF / PAC / H₂O), y **S-XGD** (BT / XGD / PAC / H₂O) (sección 3.3.2.1). Luego, se describe el efecto de L-CNF en WBM de composición más compleja para una formación específica de “*shale*” de Argentina (Vaca Muerta) (sección 3.3.2.2).

3.3.2.1. Sistemas S-BCNF, S-LCNF, y S-XGD

Propiedades reológicas

El comportamiento reológico de los WBM con diferentes composiciones (descritos en la Tabla 3.1) se muestra en las Figuras 3.6 y 3.7. Se observa un comportamiento pseudoplástico en todos los casos. También, a medida que aumentan las concentraciones de BT, B-CNF, L-CNF, XGD y PAC, se incrementan la tensión umbral y el efecto viscosificante. Dichos efectos son más notables para los WBM que contienen B-CNF y XGD. Con respecto al efecto de la composición de B-CNF, L-CNF y XGD, se observa un mayor efecto viscosificante en el caso de los fluidos conteniendo XGD [Figuras 3.6 d-f) y 3.7 d-f)].

A partir del análisis de las propiedades reológicas de los fluidos con concentraciones variables de PAC, se observa un mayor impacto en el sistema con XGD (**S-XGD**) a la mayor concentración de PAC [Figuras 3.6 g-i) y Figuras 3.7 g-i)]. En comparación con los aditivos poliméricos, la PAC muestra un menor efecto sobre la viscosidad de los fluidos en los correspondientes sistemas, confirmando el papel de BT, B-CNF, L-CNF y XGD como agentes viscosificantes.

Por otro lado, cuando se analizan los sistemas que contienen nanocelulosas (blanqueada y sin blanquear), se puede observar que a la misma concentración, los sistemas **S-BCNF** exhiben valores más altos de viscosidad que los sistemas **S-LCNF**. Este comportamiento puede explicarse por el menor efecto viscosificante de la L-CNF observado a valores de velocidad de deformación más altos, discutidos en la sección anterior (Figura 3.4), en combinación con otras interacciones superficiales que ocurren entre la BT y la CNF, como se analiza a continuación

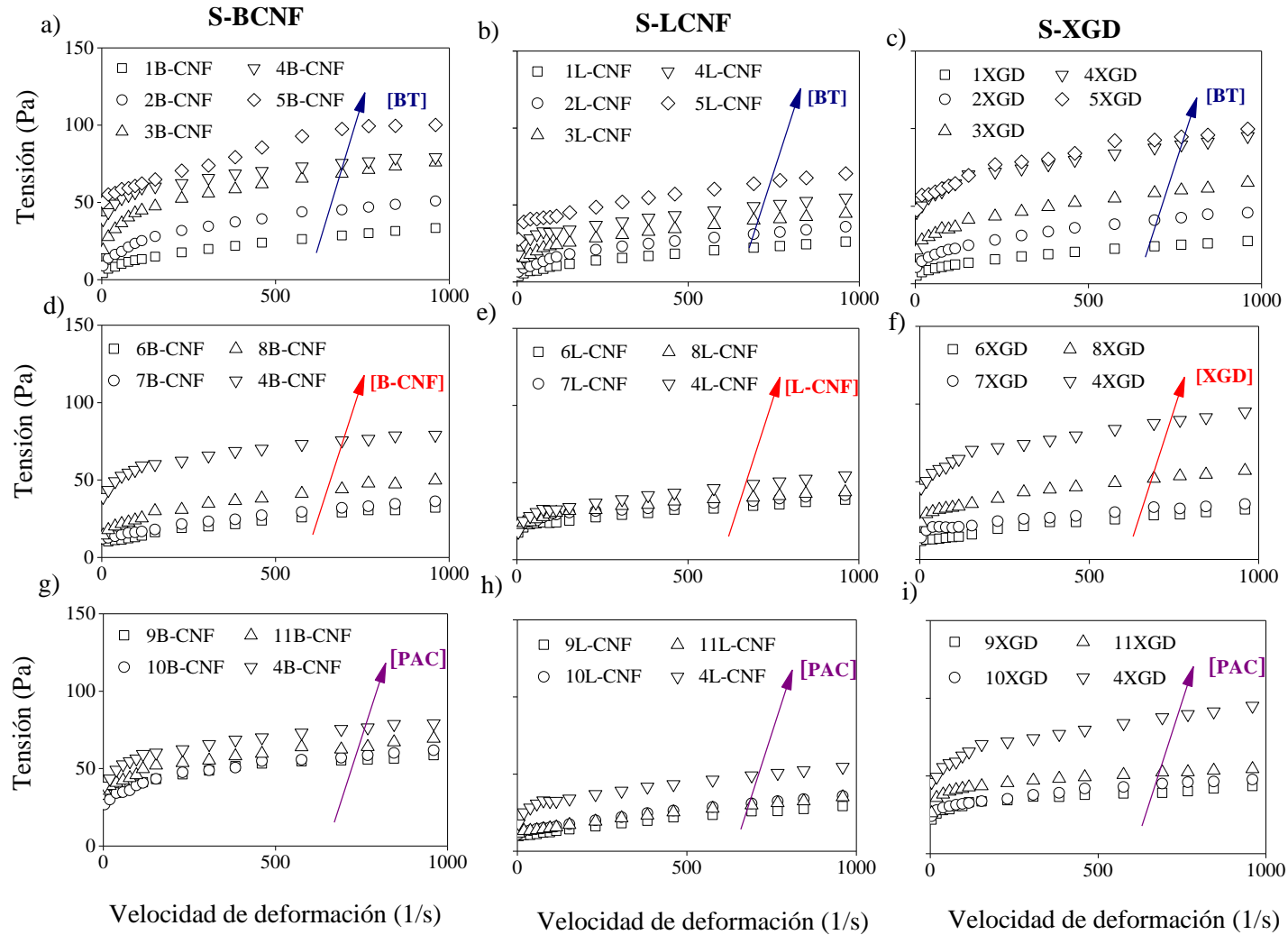


Figura 3.6. Resultados reométricos de los fluidos correspondientes a los sistemas **S-BCNF**, **S-LCNF**, y **S-XGD** descriptos en la Tabla 3.1. Efecto de la concentración de: a, b, c) BT; d, e, f) B-CNF, L-CNF o XGD; y g, h, i) PAC.

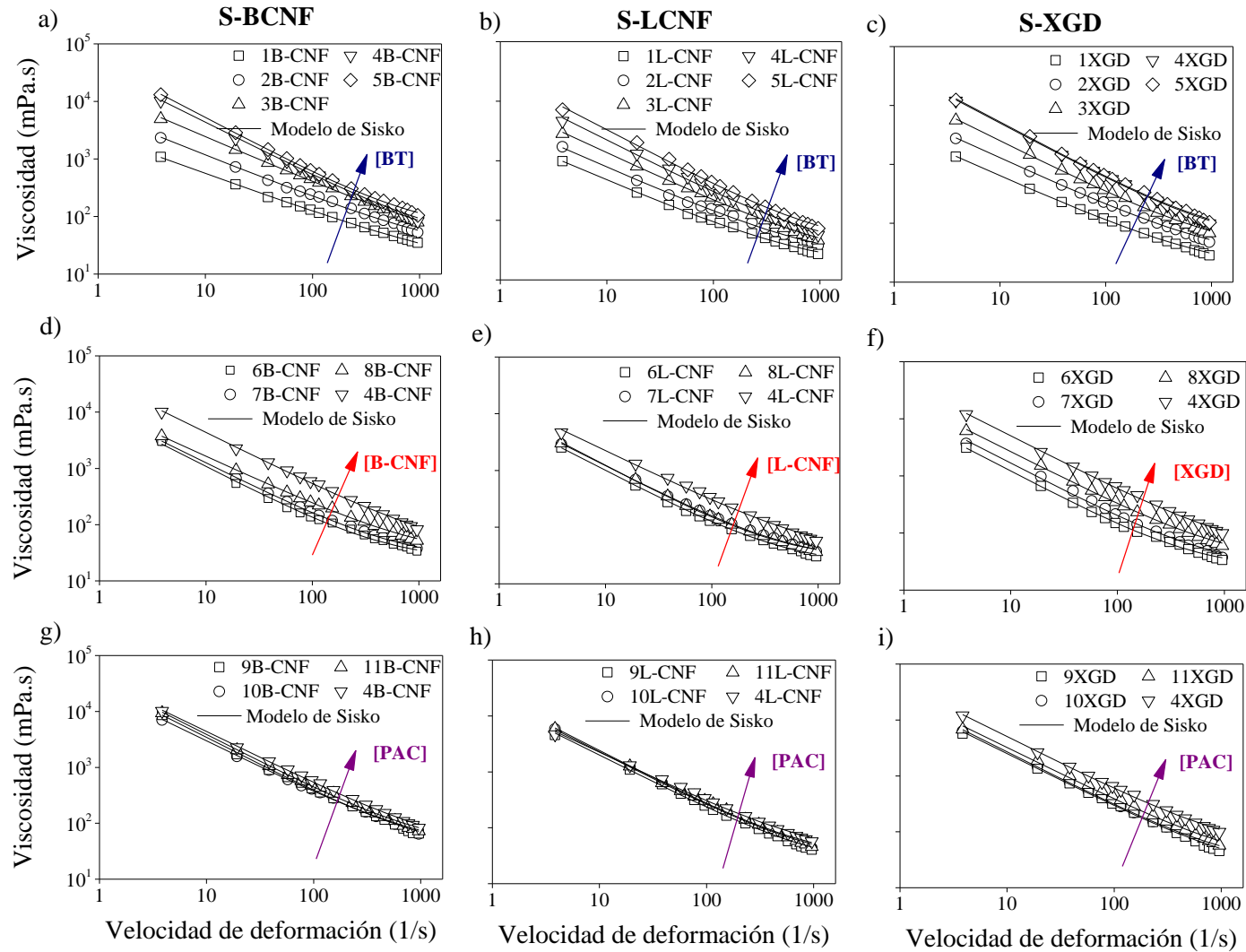


Figura 3.7. Curvas de viscosidad vs velocidad de deformación para los fluidos correspondientes a los sistemas **S-BCNF**, **L-CNF**, y **S-XGD** descriptos en la Tabla 3.1. Efecto de la concentración de: a, b, c) BT; d, e, f) B-CNF, L-CNF o XGD; y g, h, i) PAC. En líneas sólidas se indican las curvas simuladas con el modelo de Sisko.

La BT (Figura 3.8) es una arcilla mineral compuesta por capas delgadas superpuestas. Cada capa contiene una lámina octaédrica de aluminio cubierta por dos láminas tetraédricas de silicio, unidas mediante fuerzas de Van der Waals. Generalmente, las capas tienen carga negativa en la superficie plana, debido a las sustituciones isomorfas de Si^{4+} por Al^{3+} , mientras que los bordes pueden ser negativos, neutros o positivos según el valor del pH del medio (Luckham y Rossi, 1999; Tombácz y Szekeres, 2004; Jung et al, 2011b). Debido a la ruptura de los enlaces de las capas octaédricas de Al y las capas tetraédricas de Si en el borde, los grupos anfóteros Al–OH y Si–OH pueden tener una carga negativa, neutra o positiva. En general, a valores de pH alcalinos, el borde (AlO^-) está cargado negativamente, a un pH moderado, el borde (Al–OH) es neutro, y a valores de pH ácido, el borde (Al–OH_2^+) está cargado positivamente (Li et al., 2015c). En particular, en condiciones neutras, como es el caso de estudio, se puede crear un borde con carga positiva debido a las capas de Al octaédricas expuestas. La existencia de sitios con carga positiva y negativa de BT crean posibles interacciones electrostáticas entre las capas en suspensión. Por lo tanto, las capas de BT pueden unirse entre sí a través de varios modos de asociación (cara-cara, cara-borde, borde-borde, y borde-cara) (Van Olphen, 1977; Benna et al., 1999). Las fuerzas de Van der Waals entre las placas adyacentes son las responsables de las asociaciones cara-cara y borde-borde, mientras que la asociación borde-cara es causada por las fuerzas electrostáticas entre el borde cargado positivamente y la superficie cargada negativamente (Li et al., 2015a). Dicha atracción electrostática forma la llamada estructura “house of card”, la cual es la responsable de las propiedades reológicas de la BT.

Como se determinó previamente, la B-CNF está cargada negativamente y exhibe un carácter hidrofílico más fuerte que su contraparte conteniendo lignina (mayor exposición de los grupos hidroxilo) (Ferrer et al., 2012; Rojo et al., 2015). Cuando las CNFs y la BT se mezclan en solución acuosa, la CNFs se pueden unir inmediatamente al borde de BT por medio de interacciones electrostáticas, pero al mismo tiempo se pueden generar algunas fuerzas de repulsión en las caras, logrando un equilibrio de cargas entre las dos especies diferentes. Estas interacciones pueden causar un cambio en la viscosidad de los fluidos (Caenen et al., 2011).

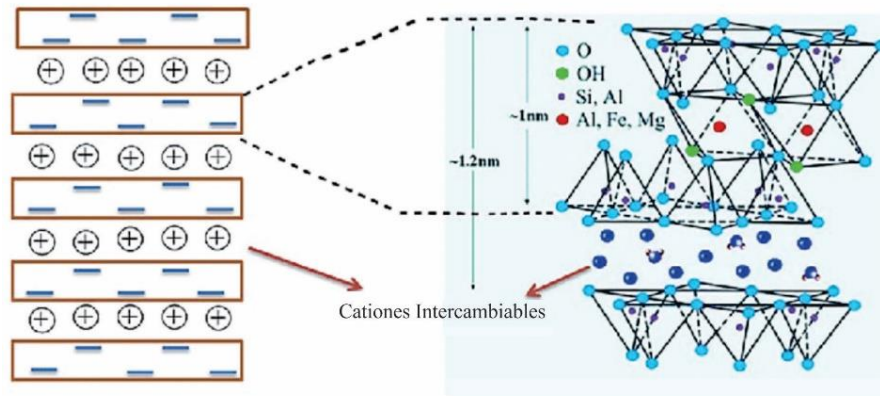


Figura 3.8. Esquema de la estructura de la bentonita. Con el permiso de “American Chemical Society”, (2018).

Como se ha mencionado anteriormente, las partículas de L-CNF tienen una carga negativa superficial más alta, lo que induce mayores repulsiones con la BT, y por lo tanto una viscosidad más baja. Además, las cargas negativas de L-CNF promueven la formación de suspensiones más estables, en las que las partículas individuales de L-CNF se encuentran bien dispersas. Un valor absoluto del potencial Z, menor o mayor que 25 mV, es un indicativo de la estabilidad de las suspensiones, promoviendo la floculación y la defloculación, respectivamente (Mirhosseini et al., 2008; Morais et al., 2013).

Por otro lado, debido a la gran cantidad de grupos hidroxilo en la superficie, la B-CNF tiene una fuerte capacidad de formación de gel. Así, se crea una red rígida entre las capas de BT, B-CNF, PAC y las moléculas de agua inmovilizadas, presentando una fuerte resistencia al flujo bajo una tensión, lo que conduce a un aumento significativo de la viscosidad (Li et al., 2015c). Por el contrario, la presencia de lignina en la L-CNF disminuye la cantidad de grupos hidroxilos disponibles en las superficies de las fibrillas. Por esta razón, se espera que las interacciones superficiales tipo enlaces de hidrógeno para las suspensiones que contienen L-CNF sean más débiles que las correspondientes a las suspensiones de la B-CNF.

En las Figuras 3.7 g-i) se observa que en el rango estudiado, la variación de la concentración de PAC tiene un pequeño efecto sobre la viscosidad de los fluidos. Este aditivo es un polímero aniónico con carga negativa debido a la presencia de grupos carboxílicos (Li et al., 2015c). Cuando la PAC se mezcla con la BT en solución acuosa, podría absorberse en el borde cargado positivamente de las laminillas de la BT mediante atracción electrostática (Warren et al., 2003; Abu-Jdayil y Ghannam, 2014). Otra posible

interacción superficial de la PAC es la formación de enlaces de hidrógeno entre ella y los grupos OH de las CNFs (Li et al., 2015b).

Los resultados indican que las viscosidades de los sistemas **S-BCNF** y **S-XGD** son similares. Dicho comportamiento puede atribuirse a la similaridad en las estructuras moleculares de la B-CNF y la XGD. La XGD es un polímero ramificado de naturaleza aniónica e interactúa superficialmente con la BT en sus bordes por medio de fuerzas electrostáticas, también puede formar puentes de hidrógeno entre sus cadenas y con la PAC. Cuando la XGD y la PAC se mezclan, se crea una interacción superficial mucho más fuerte en el sistema, que conduce a una mayor resistencia del flujo bajo tensión con un aumento continuo de la viscosidad [Figura 3.7 i)].

Finalmente, se puede concluir que el comportamiento reológico de los tres sistemas analizados está directamente relacionado a las interacciones electrostáticas presentes en ellos, y dependen de las propiedades específicas de cada constituyente (estructura molecular, morfología, tamaño y características superficiales).

Propiedades de filtración

Los resultados de las propiedades de filtración para los fluidos de la Tabla 3.1 se presentan en las Figuras 3.9-3.10 y en la Tabla 3.4, mostrando que el sistema con menor volumen de filtrado corresponde al **S-LCNF** conteniendo la CNF con lignina. Como era de esperar, la pérdida de fluido disminuyó con el aumento de la concentración de la BT y la PAC, mientras que se vio ligeramente afectada por la variación de la composición de B-CNF, L-CNF o XGD, evidenciando las características de la PAC como agente de control de filtrado. Cabe resaltar que las tortas de filtrado correspondientes al sistema **S-LCNF** fueron más compactas y más densas que las obtenidas con el **S-BCNF**, como se observa en la Figura 3.11. Además, se observa una similitud existente entre las tortas de los sistemas **S-XGD** y **S-LCNF** (Figuras 3.12 y 3.13).

En la Tabla 3.4 se muestran los resultados de la permeabilidad, el espesor y la velocidad de filtración de los sistemas **S-BCNF**, **S-LCNF** y **S-XGD**. Los incrementos de las concentraciones de BT, B-CNF, L-CNF, XGD y PAC produjeron en general aumentos en el espesor y disminuciones en la velocidad de filtración y en la permeabilidad. Los valores de permeabilidad para los sistemas **S-XGD** y **S-LCNF** resultaron levemente inferiores a los del sistema **S-BCNF**.

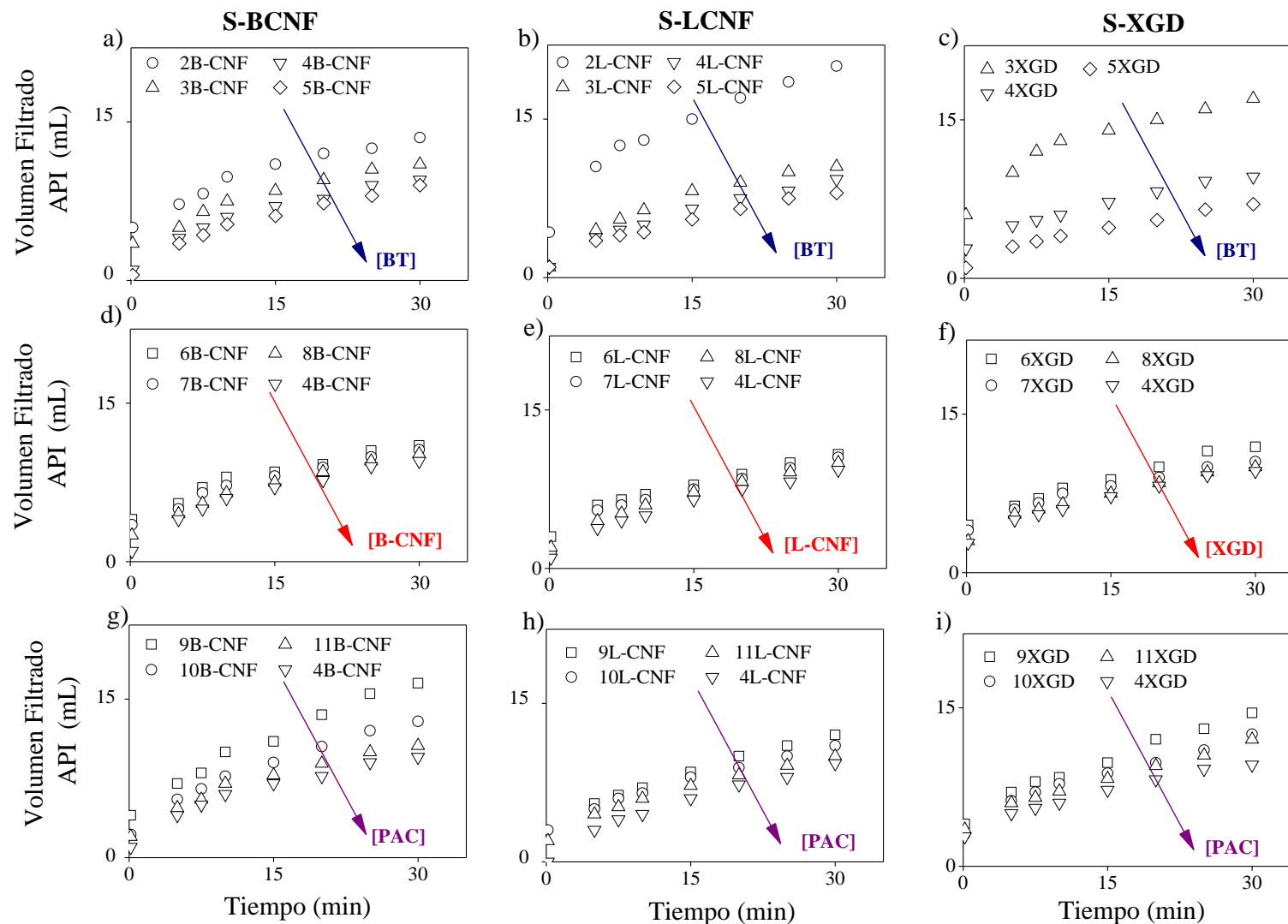


Figura. 3.9. Curvas de volumen filtrado API vs tiempo para los sistemas estudiados descriptos en la Tabla 3.1: a, d, g) **S-BCNF**; b, e, h) **S-LCNF**; y c, f, i) **S-XGD**. Efecto de la concentración de: a, b, c) BT; d, e, f) B-CNF, L-CNF o XGD; y g, h, i) PAC.

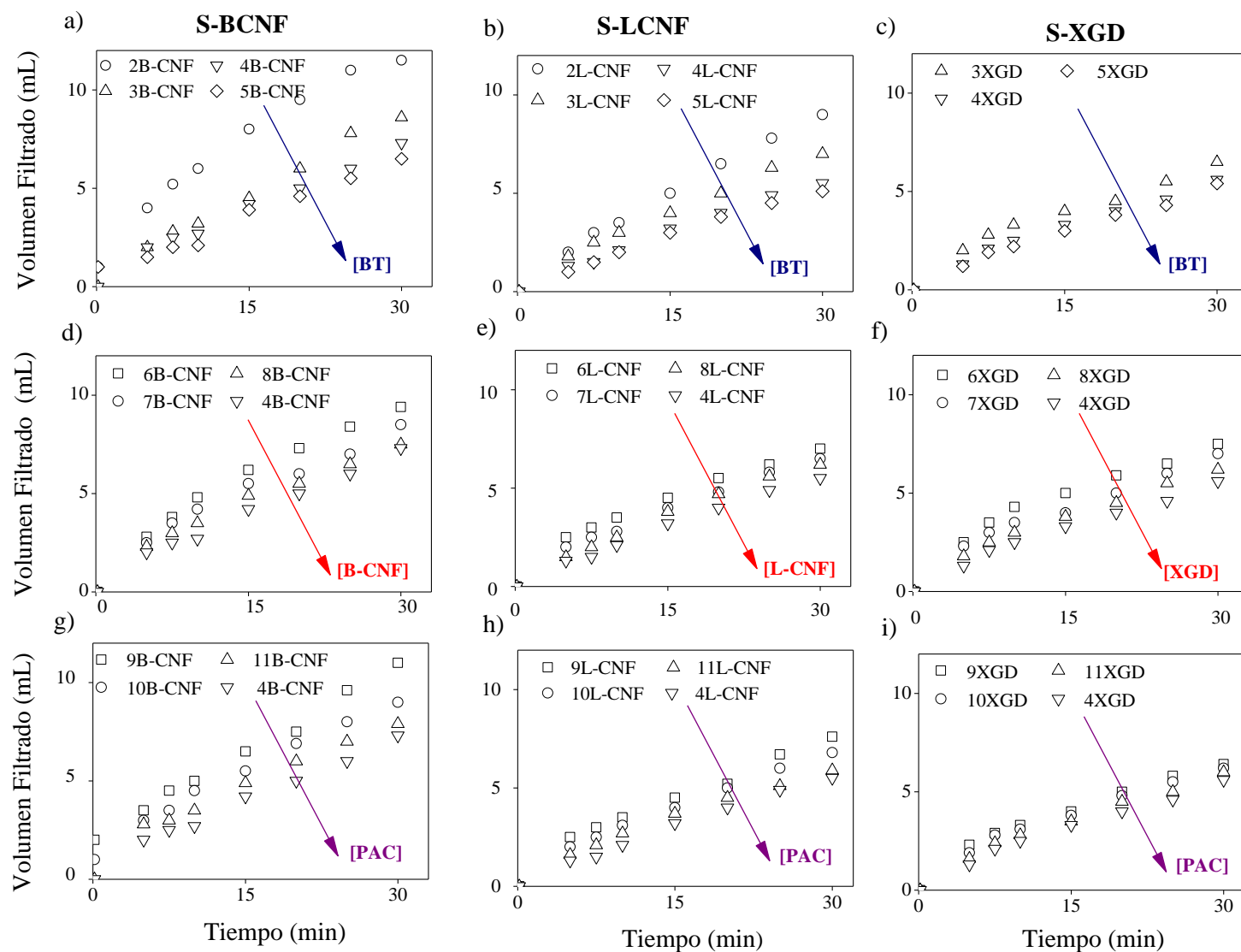


Figura. 3.10. Curvas de volumen de filtrado vs tiempo para los sistemas estudiados descritos en la Tabla 3.1: a, d, g) **S-BCNF**; b, e, h) **S-LCNF**; y c, f, i) **S-XGD**. Efecto de la concentración de: a, b, c) BT; d, e, f) B-CNF, L-CNF o XGD; y g, h, i) PAC

Adicionalmente, los fluidos sin BT (1B-CNF, 1L-CNF, y 1XGD) o con baja concentración de BT (2XGD) no formaron una torta de filtrado. Sin embargo, como se muestra en las Figuras 3.12 y 3.13 cuando se incrementó la concentración de BT, el volumen de filtrado se redujo debido a la formación de una torta de filtrado fina y compacta que cubrió los poros del papel de filtro.

De acuerdo a estudios previos (Li et al., 2015b), las propiedades de filtración de los WBMs se rigen principalmente por la viscosidad de los fluidos y las características de la torta de filtrado. En general, al aumentar la viscosidad del fluido, la velocidad de filtración disminuye. Sin embargo, las mejores propiedades de filtrado no se obtuvieron con el sistema altamente viscoso, lo que sugiere que la viscosidad no es el único parámetro a considerar y que también se deben evaluar algunas características de la torta de filtrado, como su permeabilidad y su microestructura. En concordancia con Li et al. (2015c), los resultados de filtración están relacionados con la presencia de agentes filtrantes y también con las propiedades de la torta de filtrado (tamaño de poros, porosidad y características de la superficie).

La diferencia de los resultados de filtración en los sistemas **S-BCNF**, **S-LCNF** y **S-XGD** se atribuye a las características de los aditivos. En particular, la diferencia entre **S-BCNF** y **S-LCNF** se debe a las discrepancias en el tamaño de las fibras de nanocelulosa y a su contenido de lignina, así como también a las posibles interacciones con el medio.

En el sistema **S-LCNF**, la lignina presente en la L-CNF actúa como un material cementante sobre la torta de filtrado, reduciendo su porosidad y, por lo tanto, su permeabilidad. Este efecto cementante de la lignina bajo ciertas condiciones de temperatura y presión fue también reportado por Rojo et al., (2015). Del mismo modo, la naturaleza amorfa e hidrofóbica de la lignina puede servir como un sello sobre la torta de filtrado.

Por otro lado, los resultados reológicos indican que la PAC tiene un menor efecto sobre la viscosidad, este comportamiento es de esperar ya que la PAC se conoce como un buen agente de control de filtrado. Se comprobó un efecto sinérgico entre L-CNF y PAC para la formación de la torta de filtrado (Li et al., 2015c). Respecto al sistema **S-XGD**, se observaron mejores propiedades de filtrado asociadas al efecto viscosificante de la XGD (Villada et al., 2017).

Tabla 3.4. Propiedades de las tortas de filtrado para los fluidos correspondientes a los sistemas **S-BCNF**, **S-LCNF**, y **S-XGD** descriptos en la Tabla 3.1.

Sistema	Fluido	t_c (cm)	$q \times 10^{-3}$ (cm ³ /s)	$Kc \times 10^{-3}$ (mD)
S-BCNF	2B-CNF	0,10	5,77	1,92
	3B-CNF	0,11	4,75	1,74
	4B-CNF	0,12	3,79	1,51
	5B-CNF	0,13	3,25	1,40
	6B-CNF	0,08	4,93	1,31
	7B-CNF	0,09	4,24	1,27
	8B-CNF	0,10	3,86	1,28
	9B-CNF	0,08	4,94	1,31
	10B-CNF	0,09	4,34	1,30
	11B-CNF	0,11	4,09	1,50
S-LCNF	2L-CNF	0,09	4,91	1,47
	3L-CNF	0,11	3,77	1,40
	4L-CNF	0,13	3,08	1,33
	5L-CNF	0,14	2,87	1,29
	6L-CNF	0,09	3,56	1,07
	7L-CNF	0,10	3,42	1,14
	8L-CNF	0,11	3,33	1,22
	9L-CNF	0,09	3,86	1,15
	10L-CNF	0,10	3,58	1,19
	11L-CNF	0,11	3,14	1,15
S-XGD	3XGD	0,09	3,22	0,96
	4XGD	0,11	2,92	1,07
	5XGD	0,12	2,83	1,13
	6XGD	0,09	3,73	1,05
	7XGD	0,11	3,48	1,21
	8XGD	0,12	3,22	1,23
	9XGD	0,09	3,25	0,91
	10XGD	0,09	3,18	0,95
	11XGD	0,11	3,09	1,08

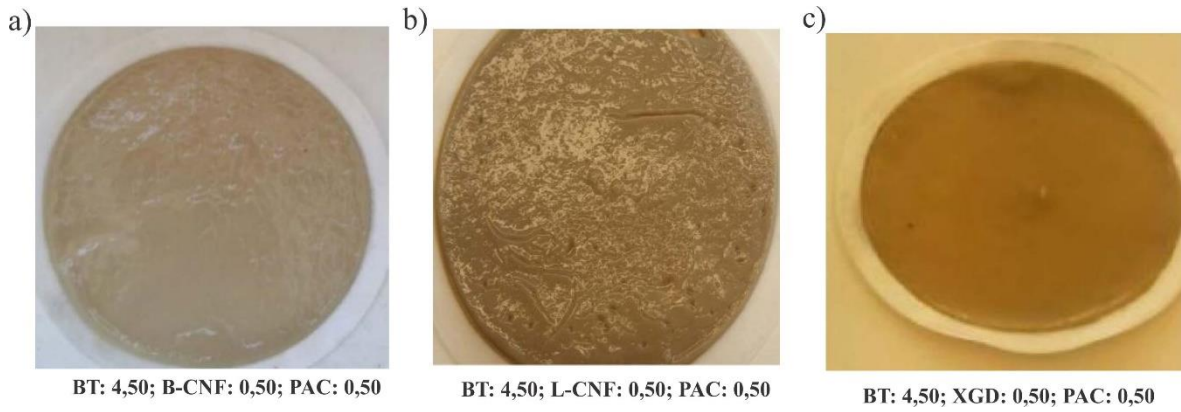


Figura 3.11. Fotografías de las tortas de filtrado para los fluidos: a) 4B-CNF, b) 4L-CNF, y c) 4XGD. Las concentraciones de los aditivos se indican debajo de cada figura (en % m/m).

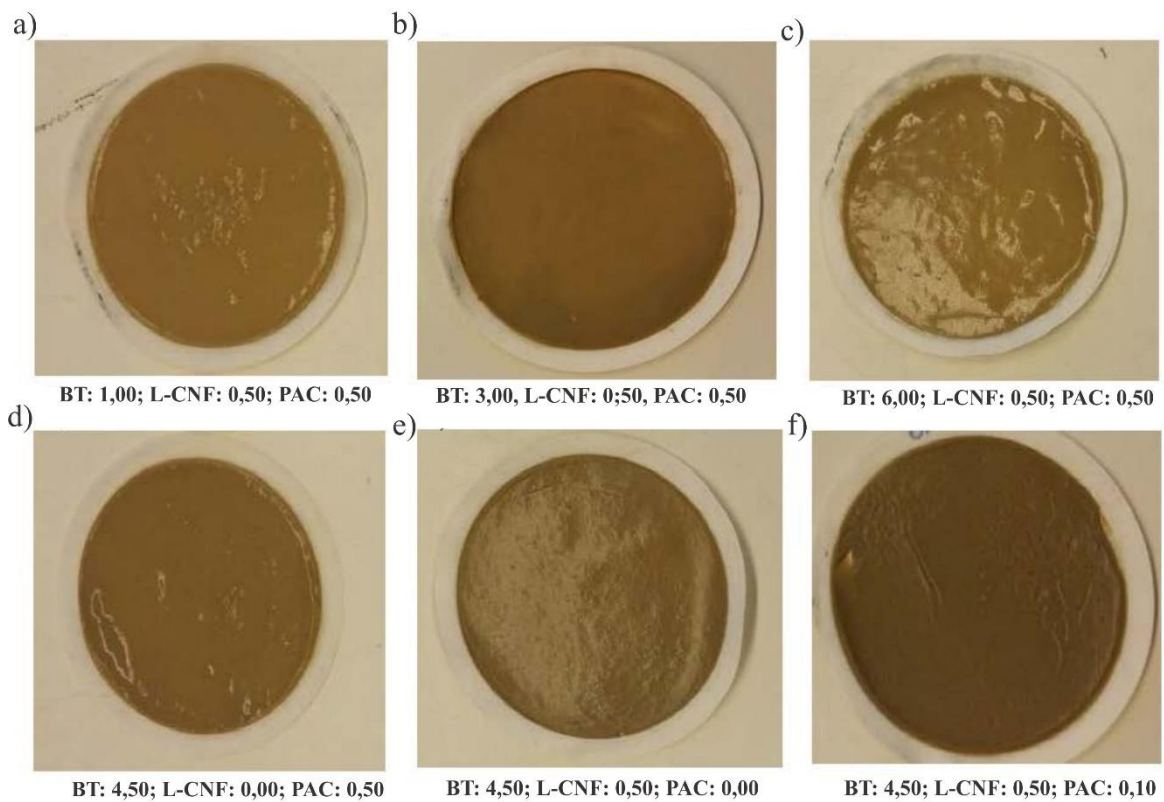


Figura 3.12. Fotografías de las tortas de filtrado para los fluidos correspondientes al sistema S-LCNF (BT/L-CNF/PAC/H₂O), cuyas composiciones se indican en la Tabla 3.1: a) 2L-CNF, b) 3L-CNF, c) 5L-CNF, d) 6L-CNF, e) 9L-CNF, y f) 10L-CNF. Las concentraciones de los aditivos se indican debajo de cada figura (en % m/m).

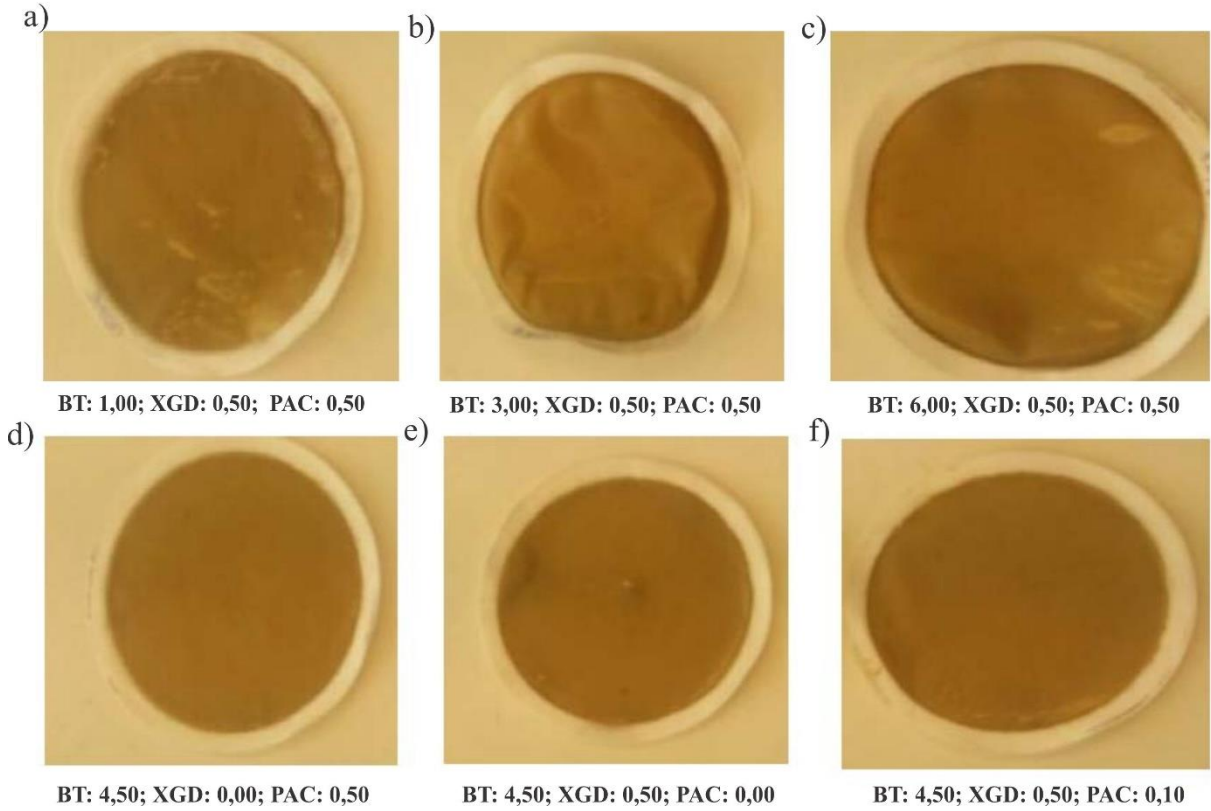


Figura 3.13. Fotografías de las tortas de filtrado para los fluidos correspondientes al sistema **S-XGD** (BT/XGD/PAC/H₂O), cuyas composiciones se indican en la Tabla 3.1: a) 2XGD, b) 3XGD, c) 5XGD, d) 6XGD, e) 9XGD, y f) 10XGD. Las concentraciones de los aditivos se indican debajo de cada figura (en % m/m).

Estudio teórico del comportamiento reológico

Con el fin de simular el comportamiento reológico de los fluidos, se analizaron y evaluaron diferentes modelos considerando los resultados experimentales. Para las condiciones estudiadas se encontró que todos los fluidos siguen el modelo reológico de Sisko.

Los parámetros reológicos del modelo de Sisko se ajustaron a partir de los datos experimentales, mediante una rutina de minimización de errores. Los parámetros, el error experimental, y el coeficiente de correlación (R^2) se presentan en la Tabla 3.5. La Figura 3.7 muestra los resultados simulados (teóricos) y los experimentales, observándose una buena concordancia. Respecto al parámetro n , se observó una tendencia no-newtoniana de los WBM que se incrementó con la concentración de la BT y de los polímeros, presentando un comportamiento pseudoplástico más pronunciado. El mayor índice de consistencia (k) corresponde a los sistemas conteniendo XGD y B-CNF.

Tabla 3.5. Parámetros del modelo de Sisko para los fluidos estudiados correspondientes a los sistemas detallados en la Tabla 3.1.

Sistema	Fluido	η_{∞} (mPa.s)	k (mPa.s)	n	Error (%)	R^2
S-BCNF	1B-CNF	10,06	2623,19	0,32	0,05	0,99
	2B-CNF	19,49	6457,76	0,25	0,24	0,99
	3B-CNF	23,40	15297,56	0,20	0,32	0,96
	4B-CNF	41,07	38239,04	0,05	0,59	0,99
	5B-CNF	57,10	49545,11	0,02	0,17	0,99
	6B-CNF	23,14	9993,86	0,13	0,42	0,99
	7B-CNF	24,05	10773,68	0,06	13,00	0,99
	8B-CNF	26,07	11929,15	0,03	0,22	0,99
	9B-CNF	31,88	31886,00	0,06	0,48	1,00
	10B-CNF	35,52	25241,33	0,04	0,65	0,99
	11B-CNF	39,32	35943,39	0,03	0,80	0,99
S-LCNF	1L-CNF	15,60	2707,22	0,23	0,21	0,99
	2L-CNF	20,09	4722,93	0,21	0,34	0,99
	3L-CNF	20,63	9124,88	0,17	0,46	0,99
	4L-CNF	30,48	17606,94	0,10	0,97	0,99
	5L-CNF	35,80	28280,87	0,06	0,49	0,99
	6L-CNF	21,63	9140,99	0,03	0,19	0,99
	7L-CNF	25,19	10596,87	0,05	0,17	0,99
	8L-CNF	27,29	11626,71	0,01	0,20	0,99
	9L-CNF	20,66	17904,41	0,04	0,50	0,99
	10L-CNF	24,96	21021,18	0,03	0,12	0,99
	11L-CNF	27,71	22687,75	0,02	0,75	0,99
S-XGD	1XGD	15,17	3974,62	0,20	0,24	0,99
	2XGD	23,45	8461,66	0,18	0,28	0,99
	3XGD	33,67	19636,99	0,10	0,45	0,99
	4XGD	46,72	44667,65	0,05	0,54	0,99
	5XGD	51,09	47082,81	0,04	0,45	0,98
	6XGD	23,18	11390,52	0,02	0,24	0,99
	7XGD	24,66	15248,65	0,03	0,96	0,99
	8XGD	30,74	23103,56	0,06	0,40	0,99
	9XGD	18,65	22033,76	0,05	0,79	0,99
	10XGD	23,82	24402,48	0,04	0,45	0,99
	11XGD	25,44	27548,85	0,06	1,03	0,94

3.2.2.2. *WBM*s específicos para “shale” de Argentina

En base a los resultados obtenidos de las propiedades reológicas y de filtración, y teniendo en cuenta aspectos económicos, se seleccionó la L-CNF como aditivo potencial para reemplazar a la XGD en un WBM específico, para una formación “shale” de Argentina. Se prepararon tres fluidos con diferente concentración de L-CNF siguiendo el procedimiento utilizado en el Capítulo 2, cuyas composiciones se presentaron en la Tabla 3.2. Nótese que el fluido A corresponde al fluido base conteniendo L-CNF en lugar de XGD.

En la Figura 3.14 se muestran los resultados reológicos en la cual se puede observar que al duplicar la concentración de L-CNF del fluido A, se obtuvieron viscosidades cercanas a las del fluido base.

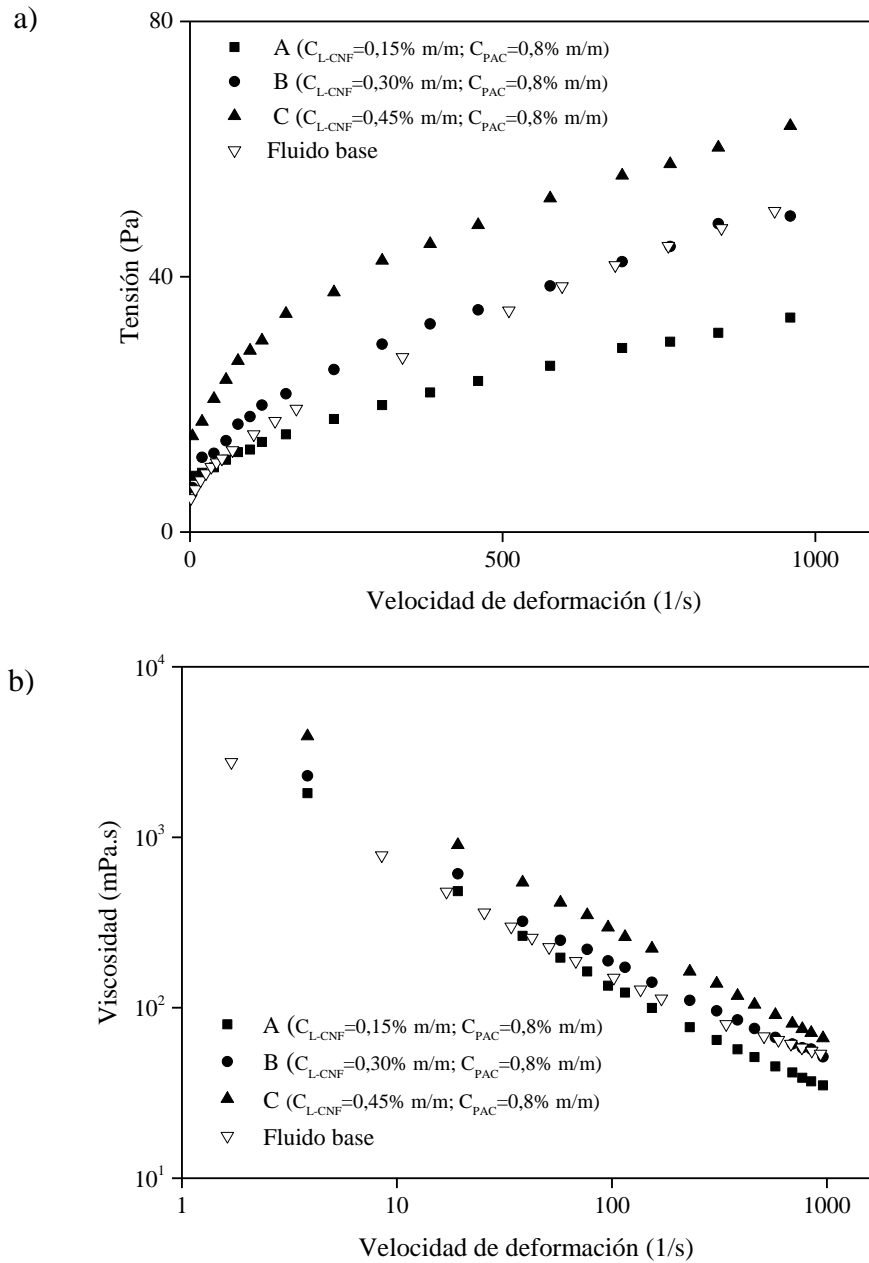


Figura 3.14. Curvas de tensión (a), y viscosidad (b) en función de la velocidad de deformación correspondientes a los WBMs para “shale” de Argentina indicados en la Tabla 3.2. Efecto de la concentración de L-CNF.

La Figura 3.15 muestra los resultados de la prueba de envejecimiento aplicada al fluido base que contiene XGD y al fluido conteniendo L-CNF (Fluido B). Este último exhibió una menor variación en la viscosidad después del envejecimiento, en comparación con el fluido con XGD (fluido base), revelando una mayor estabilidad térmica.

En la Figura 3.16 se muestran las micrografías obtenidas por SEM de los fluidos conteniendo L-CNF. Se puede observar el efecto de la concentración de L-CNF sobre la

estructura del WBM para “*shale*” de Argentina. A medida que aumenta la concentración de L-CNF, se observa una mejor formación de films y una mayor aglomeración de las partículas. La tendencia a la formación de films puede contribuir como barrera en la torta de filtrado, evitando la pérdida de fluido hacia la formación.

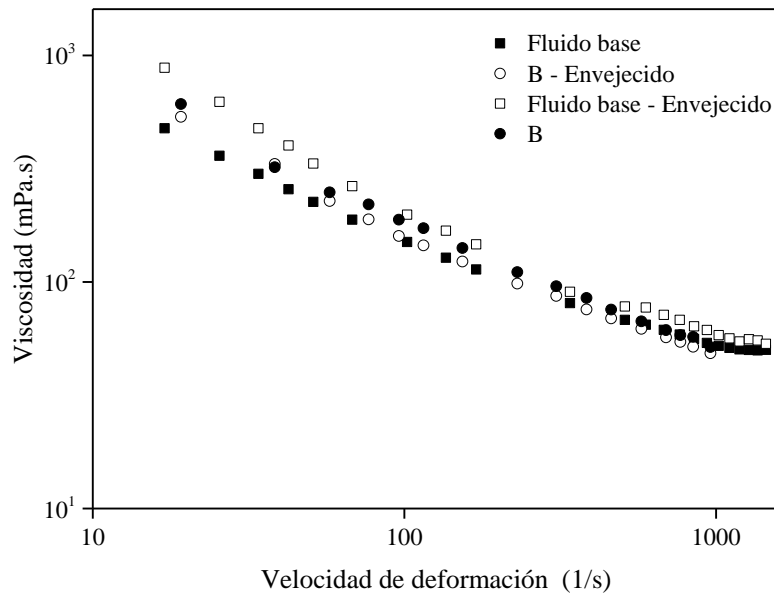


Figura. 3.15. Resultados reométricos. Comparación entre los fluidos con L-CNF (Fluido B, Tabla 3.2) y XGD (Fluido base, Tabla 2.1 del Capítulo 2) envejecidos y sin envejecer.

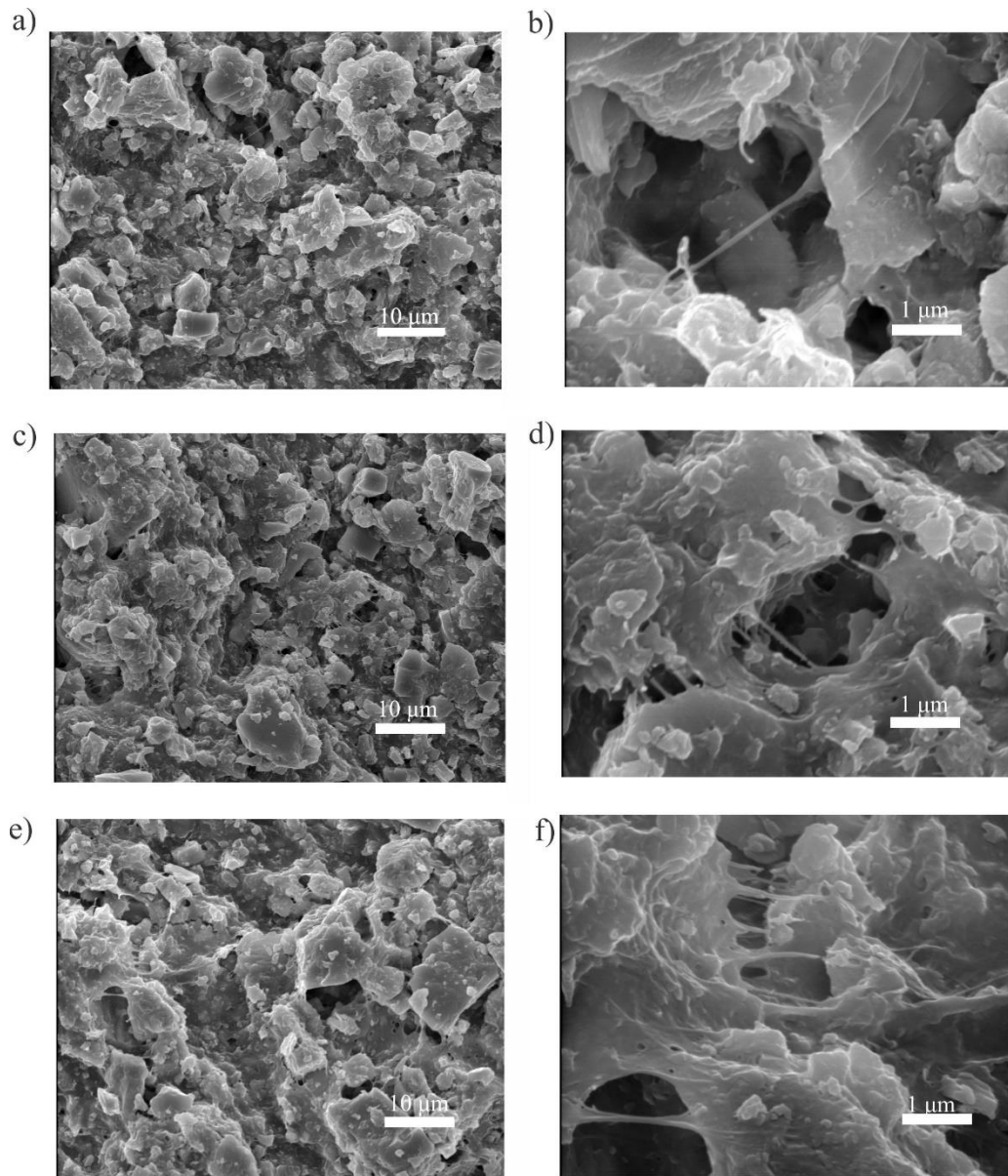


Figura 3.16. Micrografías obtenidas por SEM de los WBMs específicos para formaciones “shale” de Argentina (Tabla 3.2). Efecto de la concentración de L-CNF: a, b) Fluido A; c, d) Fluido B; y e, f) Fluido C.

3.4. Conclusiones

Se estudió el uso de CNFs con diferentes composiciones químicas, como posible reemplazo potencial de la XGD en la composición de fluidos de perforación. Luego de medir y comparar las diferentes propiedades de ambas nanocelulosas, una totalmente blanqueada y otra conteniendo lignina y hemicelulosas, se pudo concluir que la B-CNF (blanqueada) podría usarse principalmente como un aditivo con características viscosificantes en los WBMs. Por otra parte, la L-CNF podría usarse de manera más eficiente como un aditivo para mejorar las propiedades de filtración en los WBMs.

El sistema con L-CNF (BT / L-CNF / PAC / H₂O) exhibió propiedades reológicas y de filtrado similares al sistema con XGD (BT / XGD / PAC / H₂O), por lo tanto L-CNF se postularía como aditivo en reemplazo de la XGD. Además, L-CNF ofrece ventajas ambientales y económicas adicionales, ya que se puede obtener a partir de pulpas lignocelulósicas sin blanquear o parcialmente blanqueadas.

Los parámetros reológicos se obtuvieron siguiendo el modelo de Sisko. El modelo ajustado se puede utilizar para una mejor optimización de la composición del fluido.

Duplicando la concentración de L-CNF respecto de la de XGD en un WBM para “*shale*” de Argentina se obtuvieron propiedades reológicas muy similares al fluido base. Además, los WBMs para “*shale*” de Argentina con L-CNF presentaron una mejor estabilidad térmica, beneficiando las condiciones de operación.

La caracterización estructural de los WBMs para “*shale*” de Argentina indicó que la conformabilidad de los films y la aglomeración de partículas están asociadas a la presencia de los polímeros. Este comportamiento tiende a mejorar las propiedades de filtración evitando la pérdida de fluido hacia la formación.

Las diferencias en la estructura, dimensión, forma, características superficiales, comportamiento reológico y contenido de lignina entre B-CNF y L-CNF produjeron diferentes efectos sobre las propiedades reológicas y de filtración de los fluidos tales como cambios en la viscosidad, el volumen de filtrado, la estructura del fluido y en las características de la torta de filtrado (espesor, permeabilidad y velocidad de filtración).

Capítulo 4

Uso de Nanofibrillas de Celulosa Carboxiladas (R-CNF) como Reemplazo de la Goma Xantana (XGD) en Fluidos de Perforación en Base Agua (WBMs) para Formaciones Shale de Argentina

4.1. Introducción

Los nanocristales de celulosa (CNC) y las nanofibrillas de celulosa (CNF) son unos de los principales nanomateriales producidos a partir de fibras lignocelulósicas abundantes en la naturaleza. Debido a sus buenas propiedades físicas, químicas, mecánicas, térmicas, y a su amplia disponibilidad, se emplean en muchos campos de aplicación incluyendo materiales compuestos, embalajes, aplicaciones energéticas y medicinales, alimentos y cosmética, entre otros (Islam et al., 2014; Li et al., 2015e; Gómez et al., 2016; Phanthong et al., 2018).

Los diferentes tipos de materiales nanocelulósicos pueden ser obtenidos mediante una purificación de la materia prima de partida seguida de un tratamiento mecánico, químico o biológico, o la combinación entre ellos. La CNF y la CNC se obtienen comúnmente a partir de pulpas de celulosa totalmente blanqueadas. Las pulpas totalmente blanqueadas provienen de un tratamiento como el pulpado kraft o el tratamiento con sulfito, seguido de otros tratamientos químicos como el blanqueo, que eliminan las hemicelulosas y ligninas presentes (Ferrer et al., 2012; Lavoine et al., 2012; Rojas et al., 2015; Rojo et al., 2015; Dufresne, 2017; Mishra et al., 2017; Phanthong et al., 2018). En la actualidad, la utilización de pulpas no blanqueadas conteniendo hemicelulosas y lignina

ha despertado interés en el campo científico para la producción de CNF (Spence et al., 2010a,b; Spence et al., 2011; Rojo et al., 2015).

Como se introdujo en el Capítulo anterior, la CNF se produce a través de un tratamiento mecánico de la pulpa de celulosa, o combinando dicho tratamiento con un tratamiento químico o biológico previo para reducir el consumo energético y mejorar las propiedades de las nanofibrillas. Los procesos mecánicos convencionales utilizados para su producción son la homogenización a alta presión, la microfluidización, la molienda, y entre los no convencionales se destacan la explosión con vapor, la extrusión, trituración a baja temperatura o “cryocrushing”, y la ultrasonificación, entre otros (Khalil et al., 2012; Lavoine et al., 2012; Nechyporchuk et al., 2016). Entre los pretratamientos químicos y biológicos empleados se han estudiado la oxidación con TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo) (Saito et al., 2006; Isogai et al., 2011; Moon et al., 2011) y la hidrólisis enzimática (Henriksson et al., 2007; Janardhnan y Sain, 2007; Pääkkö et al., 2007; Siqueira et al., 2010) que facilitan la subsecuente fibrilación mecánica.

En la actualidad, la CNC ha sido objeto de estudio en la comunidad científica y a nivel industrial debido a sus únicas propiedades mecánicas y ópticas, con gran potencial para la producción de una amplia variedad de materiales renovables. Sin embargo, los aspectos de producción tanto desde el punto de vista económico como ambiental son las claves necesarias para lograr su utilización. La CNC se produce por hidrólisis ácida de las regiones no cristalinas de las fibras celulósicas utilizando ácidos minerales concentrados, principalmente ácido sulfúrico, tratamiento desarrollado en los años 1940 y 1950 (Nickerson y Habrle, 1947; Battista, 1950). Las principales desventajas relacionadas con la utilización de este tratamiento están asociadas a las dificultades para la recuperación del ácido empleado (aproximadamente 9 kg de H_2SO_4 son necesarios por kg de CNC), la eliminación de una gran cantidad de sal utilizada en la neutralización de dicho ácido (aproximadamente 13 kg de Na_2SO_4 por kg de CNC), la baja estabilidad térmica de la CNC obtenida, las dificultades en la funcionalización de la CNC debido a la presencia de grupos sulfato que reduce su campo de aplicación (Roman y Winter, 2004) y finalmente el bajo rendimiento de producción (Chen et al., 2016a). Se han reportado rendimientos de 30-50%, correspondientes a operaciones de planta piloto bajo condiciones de hidrólisis estándar (64% m/m de concentración de ácido a 45-50 °C durante aproximadamente 60 min). Wang et al. (2014) y Chen et al. (2015) obtuvieron

rendimientos mayores de hasta el 75% variando las condiciones de hidrólisis (concentración de 58% m/m de H_2SO_4 , en un rango de temperatura de 35-80 °C, y tiempo de reacción de 15-240 min). Dichos autores concluyeron que la concentración de ácido es un parámetro crítico en el rendimiento de producción y en las características morfológicas de la CNC.

En general, la producción de la CNC mediante hidrólisis concentrada, utilizando ácidos minerales es ambientalmente no sostenible, y económicamente poco viable. Una opción ambientalmente amigable para la producción de la CNC es el empleo de hidrólisis enzimática con una posterior desfibrilación mecánica. Sin embargo, se requiere una gran cantidad de energía mecánica para la desintegración de las fibras de celulosa enzimáticamente hidrolizadas. Además, la CNC obtenida mediante este tratamiento presenta desventajas relacionadas con su dispersión, funcionalización y estabilidad térmica.

Como una alternativa más benigna con el medio ambiente se ha implementado la producción de CNC utilizando ácidos orgánicos tales como el ácido maleico, el ácido oxálico y el ácido p-toluensulfónico que son también recuperables luego del tratamiento por hidrólisis (Chen et al., 2016a; Wang et al., 2017). La utilización de dichos ácidos genera bajos rendimientos en la producción de CNC debido a la moderada disociación de los ácidos ($\text{pK}_a = 1,00\text{-}3,00$) (Chen et al., 2016a; Wang et al., 2017), dejando grandes cantidades de fibras celulósicas como remanente (residuo celulósico parcialmente hidrolizado). Para suplir esta desventaja, se ha reportado el empleo de este remanente de fibra obtenido como materia prima de partida para la obtención de CNF, mediante tratamiento mecánico (Wang et al., 2012b; Wang et al., 2013; Bian et al., 2016; Chen et al., 2016a; Wang et al., 2017). Así, la hidrólisis utilizando ácidos orgánicos permite implementar el desarrollo de una tecnología integral para la producción simultánea de CNC y CNF con ventajas económicas y ambientales. La CNF obtenida como subproducto de la producción de CNC requiere un menor consumo energético respecto a las CNFs producidas únicamente mediante tratamiento mecánico, debido a que la hidrólisis ácida utilizada como un pretratamiento químico, contribuye a un fácil fraccionamiento de las fibras. Además, la implementación de dichos ácidos tiene una ventaja adicional como es la funcionalización de la nanocelulosa, ya que se produce nanocelulosa carboxilada sin el empleo de químicos complejos, y puede ser útil para diferentes aplicaciones industriales. Cuando se utilizan ácidos dicarboxílicos, los materiales celulósicos hidrolizados pueden

ser funcionalizados con grupos carboxilos, mediante la esterificación de Fischer-Speier de un grupo carboxilo (Chen et al., 2016a). Finalmente, la CNC obtenida presenta una mayor estabilidad térmica comparada con las producidas mediante un tratamiento de hidrólisis convencional (Chen et al., 2016a).

Respecto a la aplicación tecnológica de esta CNF a partir del remanente obtenido de la producción de CNC, no se han reportado estudios específicos para su utilización y tampoco en particular como aditivo en WBMs. Los trabajos encontrados están relacionados con la optimización del proceso mediante las condiciones de aislamiento y procesamiento, a fin de obtener propiedades “a medida” para su posterior aplicación. Chen et al. (2016a) y Wang et al. (2017) estudiaron las mejores condiciones de producción de CNC y CNF utilizando ácido maleico, oxálico y p-toluensulfónico. Dichos autores variaron las condiciones de hidrólisis para lograr un mejor rendimiento de producción (concentración de ácido, temperatura y tiempo de reacción), y evaluaron los cambios en la morfología y la estabilidad térmica, entre otros.

Los resultados obtenidos en los Capítulos anteriores respecto a las propiedades a escala macroscópica de las CNFs evaluadas y de los fluidos preparados con estos aditivos, indicaron la importancia que tienen las interacciones superficiales de los diferentes componentes en las propiedades reológicas de los WBMs, en particular entre la BT y los polímeros. A fin de evaluar interacciones entre la BT y algunos polímeros se ha reportado el uso de diferentes técnicas de caracterización tales como FTIR, DRX, AFM, SEM, TGA y el potencial Z (Darder et al., 2003; Avella et al., 2005; Pojanavaraphan et al., 2010; Ul-Islam et al., 2012; Wang et al., 2015; Yang et al., 2017). Más recientemente se ha utilizado la técnica QCM-D (Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring) a escala nanométrica, que permite el análisis en tiempo real de fenómenos en superficie, como interacciones moleculares o reacciones. Se basa en la oscilación de un cristal de cuarzo piezoeléctrico a frecuencias específicas, mediante la aplicación de pulsos eléctricos, y permite la medida de la frecuencia de resonancia y la disipación de energía. El acoplamiento de sustancias a la superficie del cristal, implica un aumento de masa que se relaciona con la disminución de la frecuencia de resonancia (Findenig et al., 2013; Lian et al., 2014; Chen et al., 2016b). Esta técnica fue empleada en el estudio de: i) la adsorción de lípidos, células, ADN (ácido desoxirribonucleico) y proteínas (Dixon, 2008); ii) la formación/degradación de films poliméricos, su comportamiento viscoelástico y algunas propiedades de transporte (Marx, 2003); iii) las interacciones superficiales de proteínas

(Berglin et al., 2004); y iv) aplicaciones electroquímicas tales como la deposición de polilisina sobre electrodos de platino bajo potenciales anódicos (Nilsson et al., 2013), entre otras. Sin embargo, existen pocos trabajos que estudian la interacción de BT con nanocelulosa utilizando la QCM-D. Por ejemplo, Nypelö et al. (2012) evaluaron la interacción de nanopartículas de BT y carbonato de calcio con CNF, siguiendo la adsorción dinámica de la BT y el carbonato de calcio sobre films modelos de CNF, mediante QCM-D. Dichos autores concluyeron que la técnica QCM-D puede emplearse satisfactoriamente para estudiar las características de la adsorción de las nanopartículas sobre la superficie modelo de CNF. Además, se observaron características de adsorción diferentes dependiendo de la nanopartícula utilizada. Así las partículas de BT se depositaron en capas delgadas sobre el film de CNF, mientras que las de carbonato de calcio se depositaron formando aglomerados.

En este Capítulo se pretende estudiar la performance de las nanofibrillas de celulosa carboxiladas (R-CNF) obtenidas a partir del remanente de la producción de CNC, a fin de generar valor agregado a este subproducto para su empleo como aditivo de WBM's aplicados a formaciones “*shale*” de Argentina. Siguiendo la metodología de los capítulos precedentes, el objetivo principal es estudiar otro posible reemplazo de la XGD. Para ello se estudia el efecto de la concentración de BT, R-CNF, y PAC sobre las propiedades reológicas y de filtración de los WBM's. Con el fin de tener un mejor entendimiento de las interacciones que ocurren entre la R-CNF y la BT, y la R-CNF y la PAC se emplea la novedosa técnica QCM-D. Luego, para estudiar teóricamente el comportamiento reológico de los WBM's se utilizan los modelos de Sisko y la Ley de Potencia. Además, se presentan estudios específicos sobre WBM's para formaciones “*shale*” de Argentina. Finalmente, los resultados del posible reemplazo de la XGD son comparados con los resultados obtenidos previamente en el Capítulo 3 de esta Tesis.

4.2. Materiales y métodos

4.2.1. Preparación de la R-CNF

La R-CNF utilizada en este Capítulo fue proporcionada por el Grupo de la Dra. Soledad Peresin de la Universidad de Auburn (Alabama, Estados Unidos). Dicha nanocelulosa fue obtenida a partir de un residuo celulósico fibroso colectado de la hidrólisis ácida de la producción de CNC, mediante un tratamiento mecánico con bajo consumo de energía. Inicialmente, la CNC se obtuvo a partir de la hidrólisis ácida de una pulpa *Kraft de Eucalyptus* blanqueada. Para la producción de CNC, se prepararon soluciones acuosas de ácido maleico al 70% m/m. Luego, la pulpa se adicionó a la solución de ácido y la reacción se llevó a cabo a 100 °C durante 120 min. La suspensión resultante se filtró rápidamente para separar los sólidos (la CNC, y el remanente de fibra) de la solución de ácido orgánico. Los sólidos filtrados fueron diluidos y lavados en agua, y centrifugados por 10 min. El sobrenadante obtenido se decantó y el proceso de lavado y centrifugado se repitió hasta que el sobrenadante fue turbio, indicando que la CNC comenzó a dispersarse en la solución. El sobrenadante y los sólidos sedimentados (remanente de fibra celulósica) fueron dializados. La dispersión de la CNC fue obtenida centrifugando la muestra dializada y separando la CNC de la fase acuosa. Finalmente, el remanente de la fibra celulósica fue mecánicamente fibrilado utilizando un microfluidizador (Microfluidizer M-110EH, Microfluidics Corp., Westwood, MA) para producir la R-CNF. La suspensión de R-CNF presentó una consistencia del 2,6% m/m.

4.2.2. Caracterización de la R-CNF

Comportamiento reológico, propiedades térmicas y carga superficial de la R-CNF

La caracterización reológica, las propiedades térmicas y la carga superficial de la R-CNF se desarrollaron siguiendo los mismos procedimientos empleados para las nanocelulosas estudiadas en el Capítulo 3 de esta Tesis.

Morfología

Para la caracterización morfológica de la R-CNF se emplearon las técnicas de SEM y AFM. Los análisis de SEM se realizaron en un microscopio Carl Zeiss Supra 35VP. Las muestras de R-CNF se colocaron sobre una pieza de cuarzo y se recubrieron con paladio a fin de aumentar la conductividad para el ensayo. Finalmente, se examinaron utilizando un voltaje de aceleración de 1 KeV a una distancia de trabajo de 4,5 mm. Con respecto a los estudios de AFM, el análisis se desarrolló utilizando un microscopio de sonda de

barrido Agilent modelo 7500 (Keysight Technologies, Santa Barbara, EE. UU.). Las imágenes se adquirieron luego de secar las muestras con nitrógeno gaseoso. El barrido de exploración se realizó en modo de contacto intermitente o modo “tapping”, utilizando sondas de silicio (ATEC-NC-20, Nanosensors, Alemania) con frecuencia de resonancia de 210-490 kHz y constante de fuerza de 12-210 N/m. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y se procesaron utilizando el software Gwyddion 2.49 (SourceForge).

4.2.3. Preparación de los WBMs

Con el fin de estudiar el efecto de la concentración de BT, R-CNF, y PAC sobre las propiedades reológicas y de filtración de WBMs, se prepararon 11 fluidos siguiendo el mismo procedimiento utilizado en el Capítulo 3, los que se agruparon en el sistema **S-RCNF** (BT / R-CNF / H₂O / PAC). En la Tabla 4.1 se presentan las concentraciones respectivas de los aditivos utilizados. Además, se prepararon WBMs específicos para formaciones “*shale*” de Argentina, siguiendo el mismo procedimiento de preparación y empleando los mismos aditivos del fluido base descrito en el Capítulo 2, con excepción de la XGD que se reemplazó por la R-CNF. En dichos fluidos se varió la concentración de la R-CNF tal como se muestra en la Tabla 4.2.

Tabla 4.1. Composición de los fluidos correspondientes al sistema **S-RCNF** (BT/R-CNF/PAC/H₂O).

Fluido	BT (% m/m)	R-CNF (% m/m)	PAC (% m/m)
1R-CNF	0,00	0,50	0,50
2R-CNF	1,00	0,50	0,50
3R-CNF	3,00	0,50	0,50
4R-CNF	4,50	0,50	0,50
5R-CNF	6,00	0,50	0,50
6R-CNF	4,50	0,00	0,50
7R-CNF	4,50	0,10	0,50
8R-CNF	4,50	0,25	0,50
9R-CNF	4,50	0,50	0,00
10R-CNF	4,50	0,50	0,10
11R-CNF	4,50	0,50	0,25

Tabla 4.2. Concentraciones de R-CNF, XGD y PAC en los WBM's para “shale” de Argentina. (Las concentraciones de los otros aditivos son iguales a las correspondientes al fluido base diseñado en el Capítulo 2).

Fluido	C_{XGD} (% m/m)	C_{PAC} (% m/m)	C_{R-CNF} (% m/m)
Fluido base	0,15	0,80	—
A'	—	0,80	0,15
B'	—	0,80	0,30
C'	—	0,80	0,45

4.2.4. Caracterización de los WBM's

Propiedades reológicas y de filtración

Las propiedades reológicas y de filtración de los WBM's se realizaron utilizando las mismas técnicas y procedimientos presentados en los Capítulos 2 y 3 de esta Tesis.

Caracterización estructural

Los cambios estructurales y la morfología de los fluidos se observaron mediante SEM utilizando un microscopio electrónico de barrido de escritorio (Phenom ProX). Para el análisis las muestras se colocaron en una lámina de aluminio, se recubrieron con oro y se examinaron utilizando un voltaje de aceleración de 15 kV.

Ensayo dinámico de envejecimiento

El envejecimiento de los fluidos se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento de los Capítulos 2 y 3. Para complementar los resultados se realizó una posterior caracterización estructural mediante SEM, utilizando las condiciones y el equipo de la caracterización estructural de los WBM's indicada previamente.

4.2.5. Interacciones interfaciales de la R-CNF y aditivos presentes en los WBM's

A efectos de estudiar las interacciones interfaciales de la R-CNF y de algunos de los aditivos específicos presentes en los WBM's (BT y PAC), se empleó la técnica QCM-D basada en el uso de una microbalanza de cristal de cuarzo, con monitoreo de disipación. Esta técnica es en tiempo real, con alta sensibilidad y a escala nanométrica. Permite analizar fenómenos superficiales “in situ” incluyendo la formación de films delgados, interacciones y reacciones en una superficie determinada. Mediante esta técnica es posible detectar y medir los cambios de masa que ocurren en diferentes interfaces tales como sólido/gas y sólido/líquido.

Se siguió la adsorción dinámica y las posibles interacciones entre los diferentes aditivos (R-CNF y BT, y R-CNF y PAC) utilizando el enfoque de superficie modelo, que

consistió en la preparación de films “modelo” de R-CNF sobre un sensor QCM-D. El sensor consiste en un disco de cuarzo intercalado entre un par de electrodos. Normalmente los electrodos están hechos por oro y se pueden recubrir con una amplia gama de materiales. La técnica se basa en aplicar un voltaje al sensor, el cual oscila a una frecuencia de resonancia específica (fundamental y armónicos) que es disipada por las características de los films formados o las capas adsorbidas en el sensor. La frecuencia de resonancia depende de la masa oscilante total del sensor y de las capas adheridas a la superficie.

La principal característica de la técnica QCM-D es el cristal piezoeléctrico de cuarzo el cual puede oscilar a su frecuencia de resonancia, dicha frecuencia puede ser modificada, por los cambios de masa (masa adicionada o removida) durante la medida. Debido a la sensibilidad del equipo, es posible medir pequeños cambios de frecuencia. La siguiente ecuación de Sauerbrey describe la relación entre los cambios de masa y de frecuencia (Sauerbrey, 1959):

$$\Delta m = -C\Delta f \quad (4.1)$$

donde: Δm es el cambio en la masa adsorbida, C la constante de sensibilidad de masa ($0,177 \text{ mg/m}^2 \text{ Hz}$) que depende del cristal de cuarzo, y Δf es el cambio de frecuencia en la oscilación del cristal. Este modelo sólo es aplicable para superficies rígidas donde no se observa un comportamiento viscoelástico. En este último caso se debe utilizar un modelo computacional complejo que considere el efecto de la viscosidad, densidad, espesor y elasticidad. Para este propósito, se puede utilizar el modelo Broadfit del software DFind.

Los cambios de disipación durante las medidas QCM-D están relacionados con las propiedades viscoelásticas de las capas formadas sobre el cristal de cuarzo. Por lo tanto, midiendo el factor de disipación de las capas formadas es posible tener un conocimiento de las propiedades mecánicas de los films formados tales como la rigidez o la fragilidad. El factor de disipación (D) se define como:

$$D = \frac{E_{disipada}}{E_{almacenada}} \quad (4.2)$$

donde: $E_{disipada}$ es la energía que puede ser disipada durante un ciclo completo de oscilación, $E_{almacenada}$ es la energía almacenada durante el ciclo (Rodahl et al., 1995;

Höök et al., 1998; Tenhunen et al., 2014). La disipación ocurre cuando el voltaje de conducción del cristal se interrumpe y la energía del cristal oscilante se disipa del sistema.

Para desarrollar los estudios de interacción interfacial se utilizaron sensores QCM-D de oro recubiertos con silicio, con una rugosidad inferior a 1 nm, pulidos y con corte orientado AT (35 ° de inclinación con respecto al plano XZ del cristal). Los films “modelo” de R-CNF se prepararon sobre estos sensores mediante “spin coating”. Dado que la R-CNF no pudo adherirse completamente a la superficie del sensor, se usó una solución de polietilenimina (PEI) al 0,1% m/m como sustancia de anclaje (Ahola et al., 2008).

Preparación del film “modelo”

Los films modelos de R-CNF se prepararon por el método de “spin coating”. Esta técnica es comúnmente utilizada para formar una capa lisa, delgada y homogénea de una sustancia dada sobre un sustrato, requiriendo altas revoluciones por minuto para obtener films con espesores pequeños. La sustancia a evaluar fue sujeta a alta fuerza centrífuga y velocidad de rotación cuando se giró sobre el sustrato, lo que permitió la evaporación del agua y la formación de la película con buenas propiedades (Kontturi et al., 2003). Una vez que la R-CNF se depositó sobre el sensor, se expuso a un tratamiento térmico para estabilizar las fibras en la superficie y asegurar su fijación (Lefebvre y Gray, 2005). Para ello, se prepararon suspensiones acuosas de R-CNF al 0,5% m/m, y se sonicaron a un 25% de amplitud por 2 min para evitar la aglomeración de las nanofibrillas. Durante la sonicación se utilizó un baño de hielo para prevenir el calentamiento de la muestra. Antes de la deposición de la R-CNF, los sensores se introdujeron en la PEI por 15 min, se lavaron con agua ultrapura y se secaron con nitrógeno gaseoso. Luego se adicionaron 100 µL de la suspensión de R-CNF previamente preparada en la superficie del sensor y se centrifugó por 1 min a 3000 rpm. Posteriormente, la superficie o film modelo (sensor con PEI y R-CNF) se colocó en un horno por 20 min a 80 °C.

Estudios mediante QCM-D

Para estudiar y comparar las diferentes interacciones de la BT y la PAC, sobre la superficie modelo de R-CNF previamente realizada, se utilizó un QSense Analyzer E4 de Biolin Scientific (Västra Frölunda, Sweden). Los análisis se realizaron a 25 °C y a un flujo constante de 150 µL/min. La superficie modelo primero se estabilizó con agua y luego se hizo fluir la suspensión acuosa de BT (1,0% m/m) o PAC (0,5% m/m) por los

canales de la microbalanza. Los estudios se desarrollaron por duplicado a fin de lograr la reproducibilidad de los mismos. El análisis de los resultados se realizó con el software Dfind, considerando el armónico tercero ($n=3$) y se descartó la frecuencia fundamental debido a que es más inestable y se ignoraron armónicos superiores porque su área de sensibilidad es inferior.

Caracterización de los sustratos obtenidos por QCM-D

Los sustratos (film de R-CNF con BT o PAC) o las superficies obtenidas luego de los estudios de QCM-D se caracterizarán mediante AFM. El análisis se realizó en modo “tapping” con un microscopio Bruker AFM Dimension 3100 utilizando sondas de silicio (Nano World, FM 20) con frecuencia de resonancia de 75 kHz y constante de fuerza de 2,8 N/m. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y las imágenes se procesaron utilizando el software Gwyddion 2.49 (SourceForge). Dichos estudios se llevaron a cabo para observar la adsorción entre los diferentes aditivos presentes en los WBMs y así tener un mejor entendimiento de las interacciones entre ellos.

4.2.6. Estudio teórico del comportamiento reológico

Siguiendo un procedimiento similar al de los Capítulos previos, se evaluaron diferentes modelos reológicos, siendo los modelos de Sisko (3.2) y el de Ley de Potencia los que arrojaron los mejores resultados. El modelo de Ley de Potencia se puede expresar como:

$$\eta = k' \dot{\gamma}^{n'-1} \quad (4.3)$$

donde: k' (mPa.s) es el índice de consistencia a baja velocidad de deformación, $\dot{\gamma}$ (1/s) es la velocidad de deformación y n' es el índice de comportamiento del fluido.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Caracterización de la R-CNF

Carga superficial

La densidad de carga medida fue: $-101 \mu\text{eq/g}$, la cual es atribuida al proceso de obtención de CNC que involucra una hidrólisis ácida empleando ácido maleico. Estos resultados son similares a los reportados por Chen et al. (2016a), quienes además observaron que un incremento en la concentración de ácido maleico durante el tratamiento de hidrólisis aumenta la carga superficial debido a la reactividad en la esterificación con los grupos hidroxilos de la celulosa.

Estabilidad térmica

Los termogramas correspondientes a la R-CNF se muestran en la Figura 4.1 [a) TGA; b) derivada de TGA (DTG)]. La temperatura de máxima velocidad de degradación térmica fue aproximadamente de $323,8^\circ\text{C}$ [Figura 4.1 b)] indicando una considerable estabilidad térmica similar a la de las nanocelulosas estudiadas previamente en el Capítulo 3, las cuales exhibieron temperaturas de $338,9$ y $348,9^\circ\text{C}$ para la B-CNF y la L-CNF, respectivamente. Este resultado está en concordancia con el valor reportado por Chen et al. (2016a), quienes concluyeron que la estabilidad térmica de la R-CNF se relaciona con la utilización de un ácido orgánico en el tratamiento de hidrólisis de la CNC. Análogamente, la utilización de ácido maleico para la hidrólisis de CNC mejora la estabilidad térmica en comparación con el empleo de ácidos inorgánicos convencionales tales como el ácido sulfúrico. En este caso, las temperaturas de máxima velocidad de degradación térmica de las CNC están alrededor de $200\text{-}300^\circ\text{C}$ debido a la presencia de los grupos sulfato (Petersson et al., 2007; Moon et al., 2011; Cheng et al., 2013; Rojas et al., 2015).

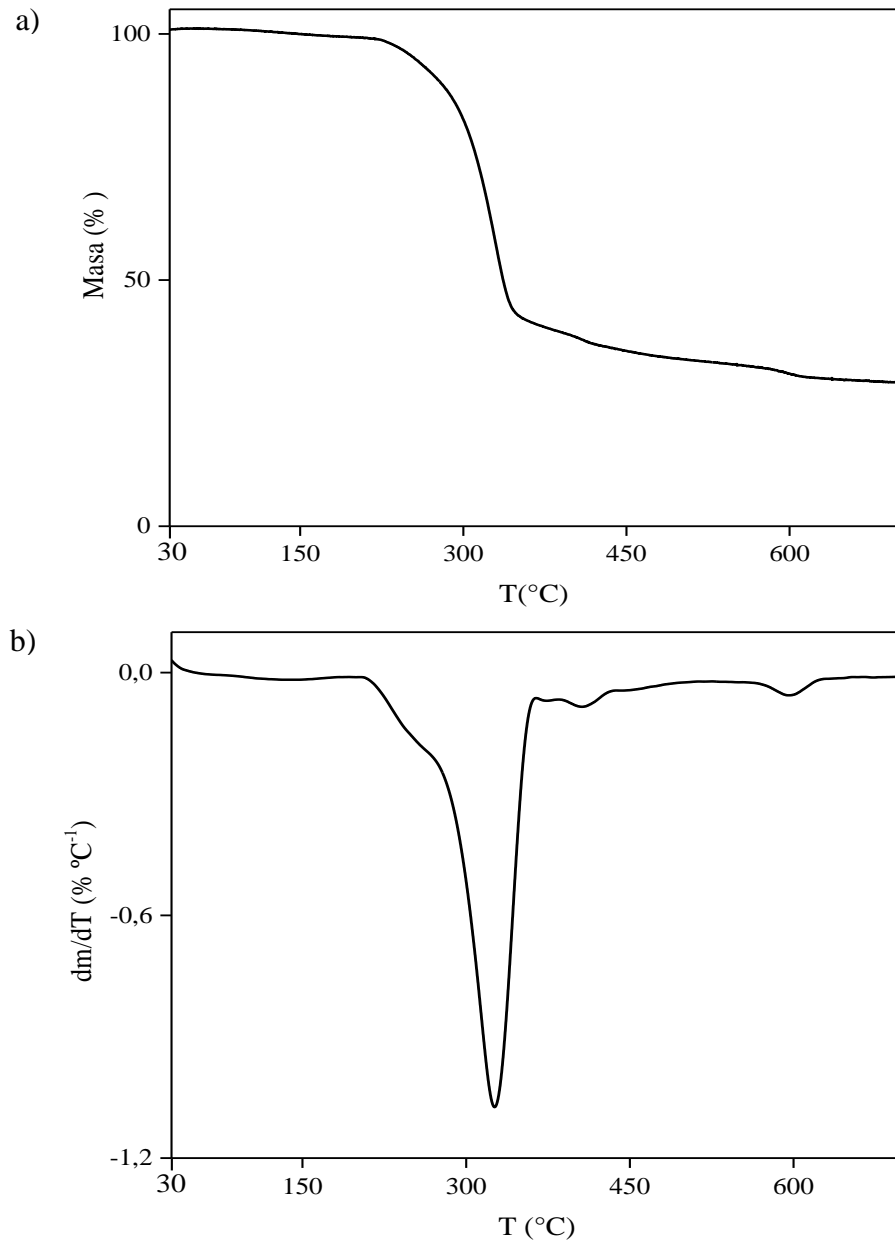


Figura 4.1. Termogramas de la R-CNF obtenidos mediante: a) TGA, y b) DTG.

Morfología

Las fibras se desintegraron principalmente por delaminación mediante un tratamiento de hidrólisis ácida seguido de un tratamiento a alta presión y altas fuerzas de corte. En las Figuras 4.2 y 4.3 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización morfológica de la R-CNF mediante SEM y AFM. Se puede apreciar una distribución homogénea y dispersa de las nanofibrillas en el soporte, y además que las fibrillas tienen pocos cientos de nanómetros en longitud, y son de diámetro pequeño. En general tienen

una relación de aspecto menor a las CNFs convencionales, por lo que se las considera como “whisker” de CNF.

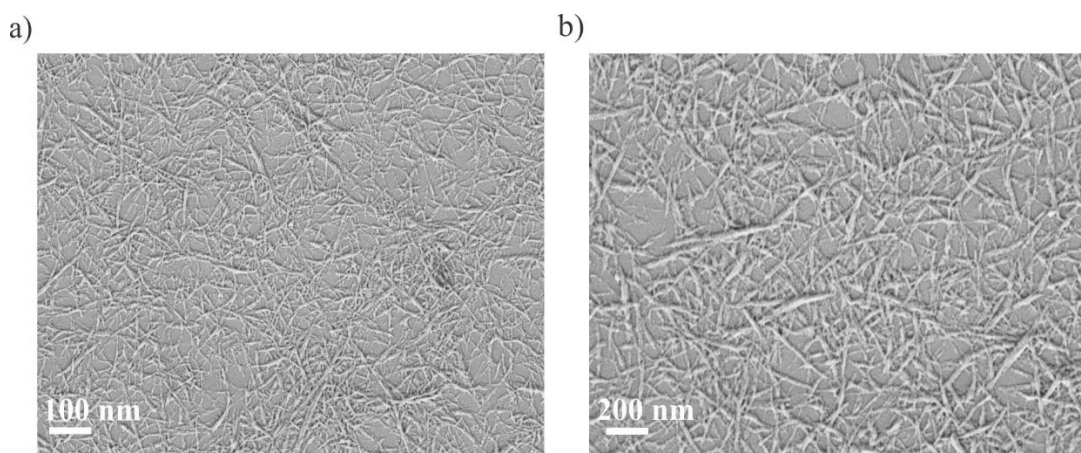


Figura 4.2. Micrografías de la R-CNF obtenidas por SEM: a) 60 KX, y b) 150 KX.

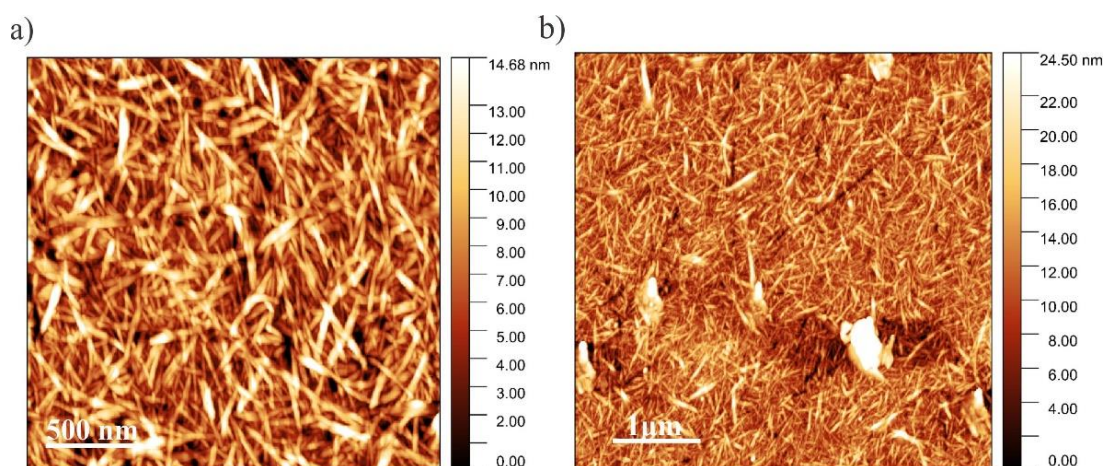


Figura 4.3. Micrografías topográficas de la R-CNF obtenidas por AFM: a) $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$, y b) $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.

Comportamiento reológico

En la Figura 4.4 se presentan a modo de comparación los resultados de la caracterización reológica de la R-CNF y las CNFs estudiadas previamente en el Capítulo 3. La R-CNF tiene menor viscosidad aparente en comparación con la B-CNF y la L-CNF como consecuencia de su menor tamaño (menor relación de aspecto) y a su mayor carga superficial ($-101\ \mu\text{eq/g}$) que genera una suspensión coloidal más estable con mayor facilidad de alineamiento bajo una tensión.

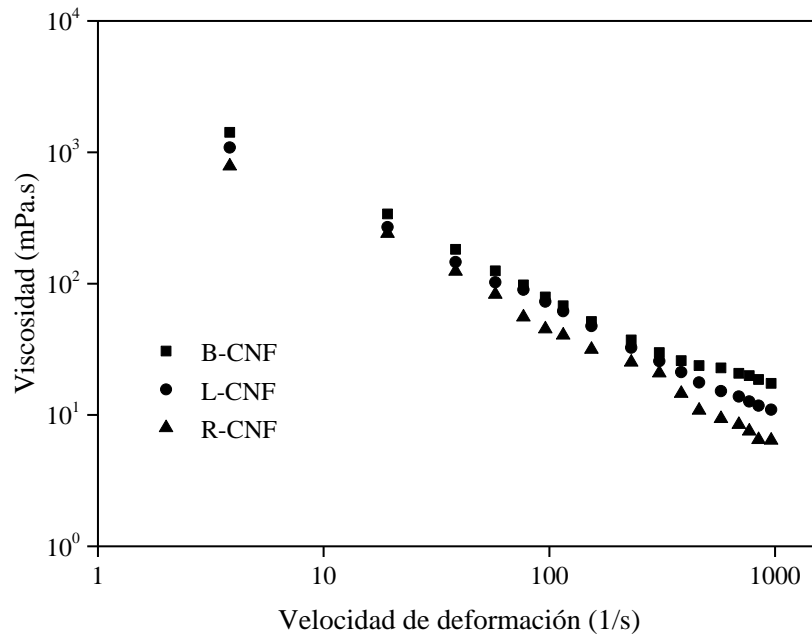


Figura 4.4. Resultados reométricos de las suspensiones acuosas de B-CNF y L-CNF (estudiadas en el Capítulo 3) y R-CNF.

4.3.2. Caracterización de los WBM

Los resultados obtenidos de la caracterización de los WBM se presentan en dos partes. Primero se estudia el efecto de la concentración de los aditivos sobre las propiedades reológicas y de filtración del sistema **S-RCNF** (BT / R-CNF / PAC / H₂O) (ítem 4.3.2.1). Luego, en la segunda parte se presenta el efecto de la concentración de R-CNF sobre las propiedades reológicas y de filtración de WBM específicos para una formación “*shale*” de Argentina (ítem 4.3.2.2).

4.3.2.1. Caracterización de los WBM correspondientes al sistema S-RCNF (BT / R-CNF / PAC / H₂O)

Propiedades reológicas

En las Figuras 4.5 y 4.6 se presentan los reogramas de los WBM con diferentes concentraciones de BT, R-CNF y PAC, descriptos en la Tabla 4.1. En todos los casos se observa un comportamiento pseudoplástico y una mayor tensión de cedencia y un mayor efecto viscosificante con el incremento de la concentración de BT, R-CNF y PAC. Debido a las mayores concentraciones de BT y a sus correspondientes incrementos, resultaron más notables los efectos de la variación de la concentración de la BT. Cabe resaltar que el fluido sin BT (Fluido 1) exhibió un comportamiento pseudoplástico, revelando el uso potencial de los aditivos R-CNF y PAC como modificadores reológicos. Además, los

efectos de la R-CNF y la PAC son más significativos a mayores concentraciones, indicando un comportamiento no lineal.

Como fue previamente discutido en el Capítulo 3, las propiedades reológicas de la BT están asociadas a las posibles interacciones electrostáticas entre los bordes cargados positivamente y las superficies planas cargadas negativamente que crean la llamada estructura “house card”. Así el incremento en la concentración de BT en los WBM forma una estructura más densa, causando un incremento en la tensión de cedencia y en la viscosidad.

La R-CNF está cargada negativamente debido a la presencia de grupos carboxilos generados a partir del ácido maleico durante el proceso de obtención. Similarmente, la PAC se conoce como un polímero aniónico y está cargada negativamente también debido a la presencia de los grupos carboxilos (Li et al., 2015b). Por lo tanto, cuando la R-CNF y la PAC se mezclan en la suspensión acuosa de BT, se unen al borde positivo de las capas de BT mediante atracción electrostática mientras se generan otras fuerzas de repulsión en la cara. Otra posible interacción superficial entre la R-CNF, la PAC y la BT es el enlace puente de hidrógeno, ya que la R-CNF y la PAC contienen una gran cantidad de grupos hidroxilo en la superficie, además la R-CNF presenta una modificación superficial.

En las Figuras 4.5 b-c) y 4.6 b-c) se observa que la R-CNF tiene un efecto levemente mayor sobre las propiedades reológicas respecto a la PAC. Este comportamiento puede atribuirse a la similitud de algunas características entre la R-CNF y la PAC, tales como las cargas superficiales, el grado de sustitución, los grupos funcionales, la cristalinidad, la capacidad de formación de gel, la dimensión y flexibilidad, en concordancia con lo reportado por Li et al. (2015b). Además, es importante resaltar que los grupos carboxílicos del ácido maleico son preferencialmente más ionizados en solución que los grupos carboxílicos de la sal de sodio del ácido monocloroacético correspondientes a la PAC, porque el ácido carboxílico con pK_a de 4,8 es menos ácido que el ácido maleico con pK_a de 2,0 en solución. Por lo tanto, se esperan atracciones electrostáticas entre la R-CNF y la BT más fuertes que entre la PAC y la BT, generando una mayor influencia en las propiedades reológicas de los WBMs.

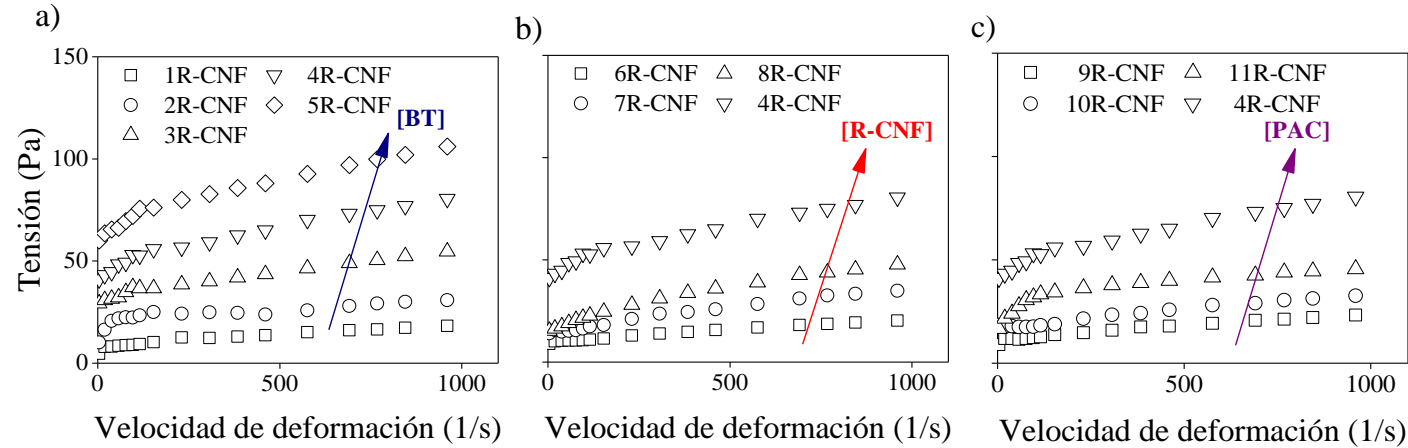


Figura 4.5. Resultados reométricos de los fluidos correspondientes al sistema **S-RCNF** (BT/R-CNF/PAC/H₂O), descrito en la Tabla 4.1. Efecto de la concentración de: a) BT, b) R-CNF, y c) PAC.

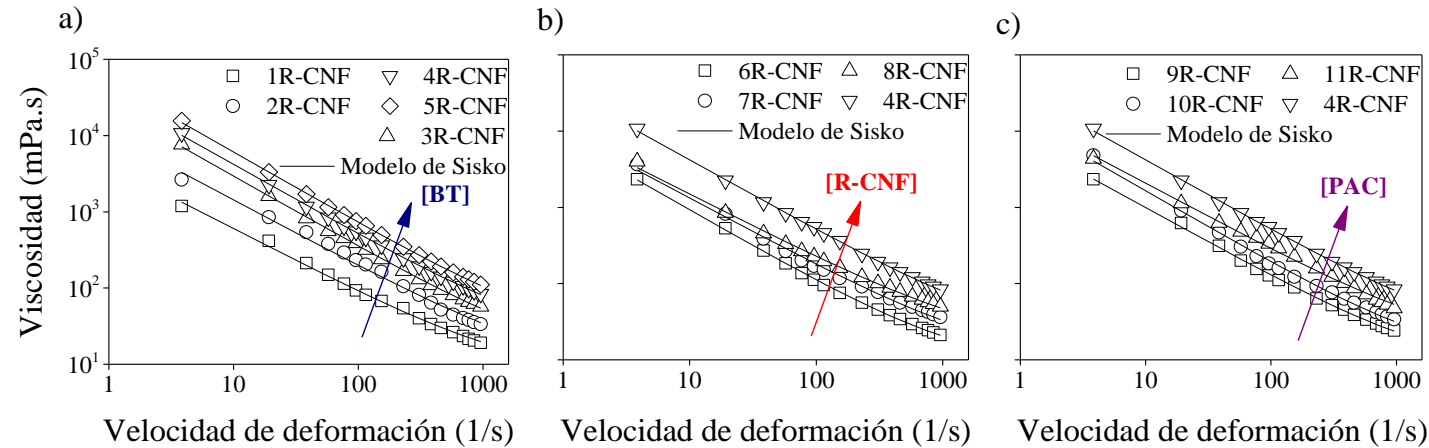


Figura 4.6. Curvas de viscosidad vs velocidad de deformación para los fluidos correspondientes al sistema **S-RCNF** (BT/R-CNF/PAC/H₂O), descrito en la Tabla 4.1. Efecto de la concentración de: a) BT, b) R-CNF, y c) PAC. En líneas sólidas se indican las curvas simuladas con el modelo de Sisko.

Los resultados del estudio reológico teórico se presentan en las Tablas 4.3 y 4.4. Se emplearon dos modelos reológicos: el modelo de Sisko y el de Ley de Potencia. Los valores ajustados de los correspondientes parámetros, el coeficiente de correlación (R^2), y los errores experimentales se presentan en dichas tablas. El índice de comportamiento de los fluidos (n) para ambos modelos indica una tendencia no newtoniana de los WBMs. En general dicho índice disminuye al aumentar la concentración de BT, R-CNF y PAC, indicando una mayor pseudoplasticidad. Por otra parte, como era de esperar, el índice de consistencia (k) y la viscosidad al infinito (η_∞) aumentan con el incremento en la composición de los diferentes aditivos. Dichos incrementos son más significativos con el incremento de la BT. Finalmente, se obtuvo un buen ajuste entre los resultados teóricos y experimentales aplicando ambos modelos. Sin embargo, el modelo de Sisko exhibe menores errores, por lo tanto es el que se presenta, como se observa en la Figura 4.6.

Tabla 4.3. Parámetros del modelo de Sisko para los fluidos estudiados correspondientes al sistema **S-RCNF** (BT/R-CNF/PAC/H₂O) detallado en la Tabla 4.1.

Fluido	η_{∞} (mPa.s)	k (mPa.s)	n	Error (%)	R ²
1R-CNF	7,22	4147,41	0,16	0,37	0,99
2R-CNF	8,53	10567,81	0,13	1,48	0,99
3R-CNF	11,52	24868,45	0,07	0,11	0,99
4R-CNF	19,73	34775,43	0,08	0,06	0,99
5R-CNF	21,26	51894,99	0,07	0,04	0,99
6R-CNF	8,27	8129,43	0,05	0,08	0,99
7R-CNF	10,83	10132,80	0,11	0,69	0,99
8R-CNF	16,10	10184,22	0,16	0,36	0,99
9R-CNF	8,01	7939,26	0,09	0,15	0,99
10R-CNF	10,14	14499,38	0,05	0,50	0,99
11R-CNF	15,79	15471,42	0,12	0,65	0,99

Tabla 4.4. Parámetros del modelo de Ley de Potencia para los fluidos estudiados correspondientes al sistema **S-RCNF** (BT/R-CNF/PAC/H₂O) detallado en la Tabla 4.1.

Fluido	k' (mPa.s)	n'	Error (%)	R ²
1R-CNF	3288,54	0,24	0,40	0,99
2R-CNF	9610,93	0,17	0,82	0,99
3R-CNF	21092,35	0,12	0,41	0,99
4R-CNF	28887,58	0,14	0,34	0,99
5R-CNF	44610,49	0,11	0,27	0,99
6R-CNF	5579,18	0,17	0,98	0,99
7R-CNF	7175,47	0,21	1,60	0,99
8R-CNF	7309,09	0,26	1,10	0,98
9R-CNF	6035,51	0,18	0,70	0,99
10R-CNF	10417,56	0,14	1,40	0,99
11R-CNF	13125,76	0,18	0,34	0,99

Propiedades de filtración

Los resultados de los ensayos de filtración se presentan en las Figuras 4.7-4.11, y en la Tabla 4.5. Para todos los fluidos estudiados se observa un filtrado incoloro y con baja viscosidad (aproximadamente 1 mPa.s), indicando que el componente principal en el filtrado es la fase acuosa continua del WBM. En las Figuras 4.7 a-c) se observa que en los primeros 5 min la velocidad de filtración fue significativa en todos los fluidos estudiados. En las Figuras 4.7 a) y 4.8 se muestra el efecto de la concentración de BT sobre las propiedades de filtración de los WBMs. Se observa que en ausencia de BT no se formó ninguna torta de filtrado y que a medida que incrementa la concentración de BT se obtienen tortas más densas y compactas (Figura 4.8). Estos resultados indican que la BT desempeña una función importante para la formación de la torta de filtrado actuando como barrera a la pérdida de fluido. En las Figuras 4.7 b) y 4.9 se presenta el efecto de la concentración de R-CNF sobre las propiedades de filtración de los fluidos. Los resultados muestran similares volúmenes de filtrado para WBMs con diferente concentración de R-CNF, indicando la ausencia de un efecto significativo de la concentración de R-CNF. Sin embargo, a bajas concentraciones se observan bajos volúmenes de filtrado. Los resultados del efecto de la composición de la PAC se muestran en la Figuras 4.7 c) y 4.10. Como era de esperar, la presencia de la PAC en los WBMs reduce el volumen de filtrado debido a sus características como agente de control de filtrado.

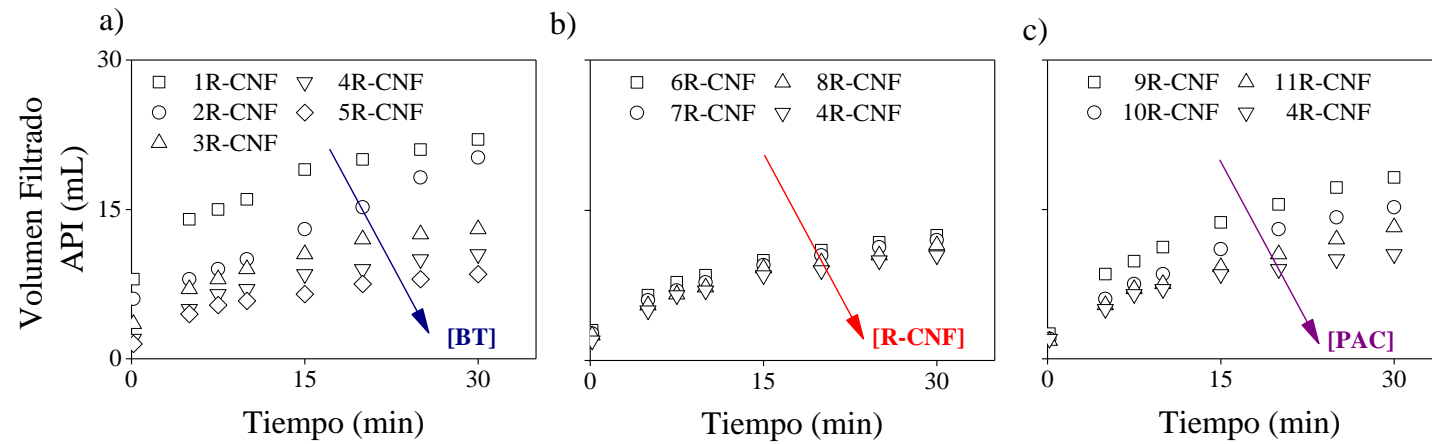


Figura 4.7. Curvas de volumen filtrado API vs tiempo para los fluidos correspondientes al sistema **S-RCNF** (BT/R-CNF/PAC/H₂O) descrito en la Tabla 4.1. Efecto de de la concentración de: a) BT, b) R-CNF, y c) PAC.

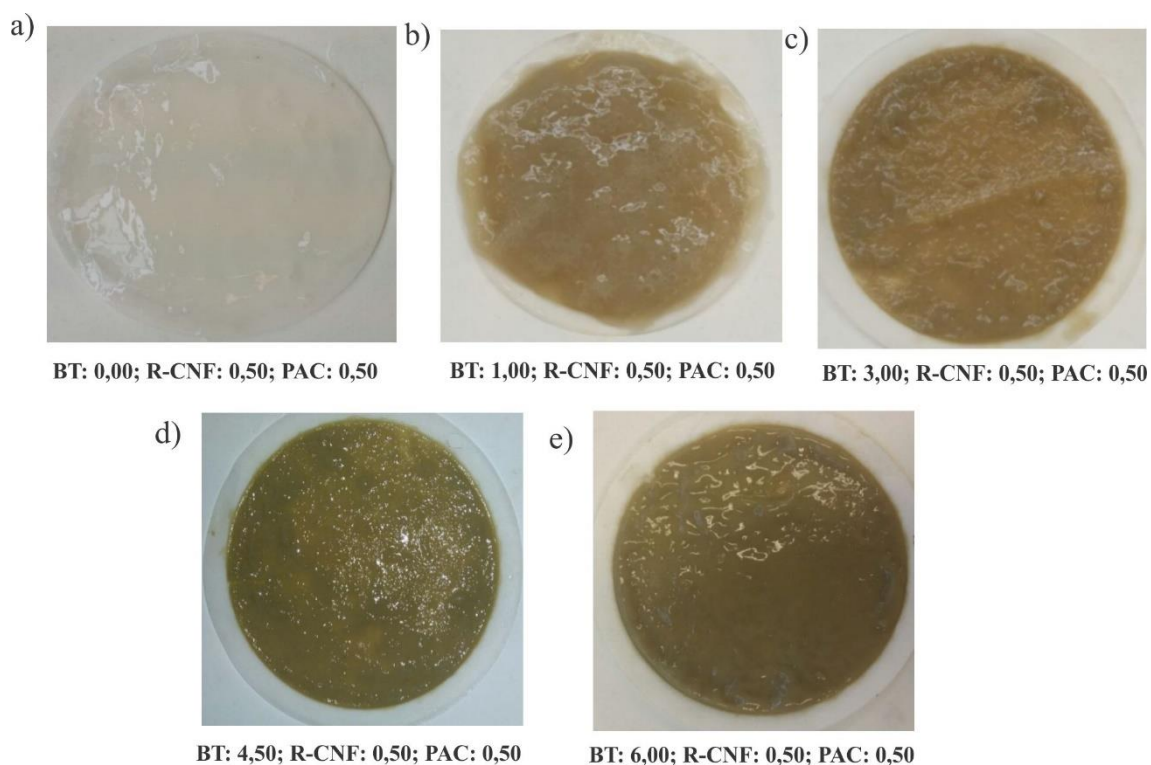


Figura 4.8. Fotografías de las tortas de filtrado para los fluidos correspondientes al sistema **S-RCNF** (BT/R-CNF/PAC/H₂O), cuyas composiciones se indican en la Tabla 4.1. Efecto de la **BT**: a) Fluido 1R-CNF, b) Fluido 2R-CNF, c) Fluido 3R-CNF, d) Fluido 4R-CNF, y e) Fluido 5R-CNF. Las concentraciones de los aditivos se indican debajo de cada figura (en % m/m).

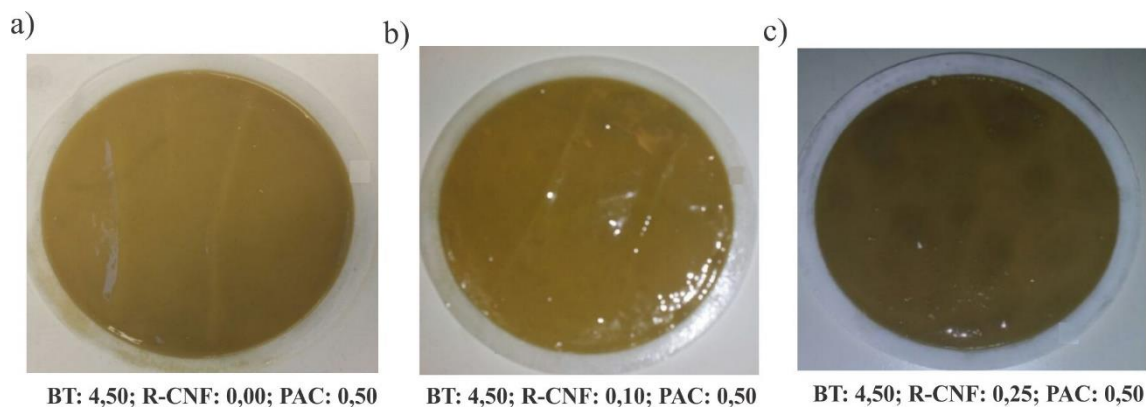


Figura 4.9. Fotografías de las tortas de filtrado para los fluidos correspondientes al sistema **S-RCNF** (BT/R-CNF/PAC/H₂O), cuyas composiciones se indican en la Tabla 4.1. Efecto de la **R-CNF**: a) Fluido 6R-CNF, b) Fluido 7R-CNF, y c) Fluido 8R-CNF. Las concentraciones de los aditivos se indican debajo de cada figura (en % m/m).

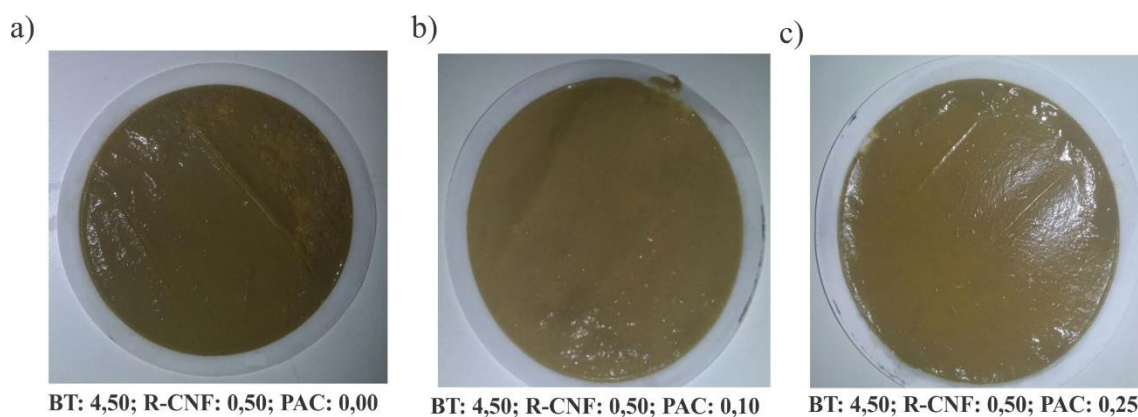


Figura 4.10. Fotografías de las tortas de filtrado para los fluidos correspondientes al sistema **S-RCNF** (BT/R-CNF/PAC/H₂O), cuyas composiciones se indican en la Tabla 4.1. Efecto de la **PAC**: a) Fluido 9R-CNF, b) Fluido 10R-CNF, y c) Fluido 11R-CNF. Las concentraciones de los aditivos se indican debajo de cada figura (en % m/m).

Los resultados de filtración evaluados para las propiedades de las tortas de filtrado (velocidad de filtración, espesor, permeabilidad) se presentan en la Figura 4.11 y en la Tabla 4.5. Puede observarse que al incrementar la concentración de la BT, la R-CNF o la PAC se producen incrementos en el espesor y disminuciones en las velocidades de filtración y en la permeabilidad. Por otra parte, el efecto de la concentración de BT y PAC es más significativo en la torta de filtrado [Figuras 4.11 a) y c)].

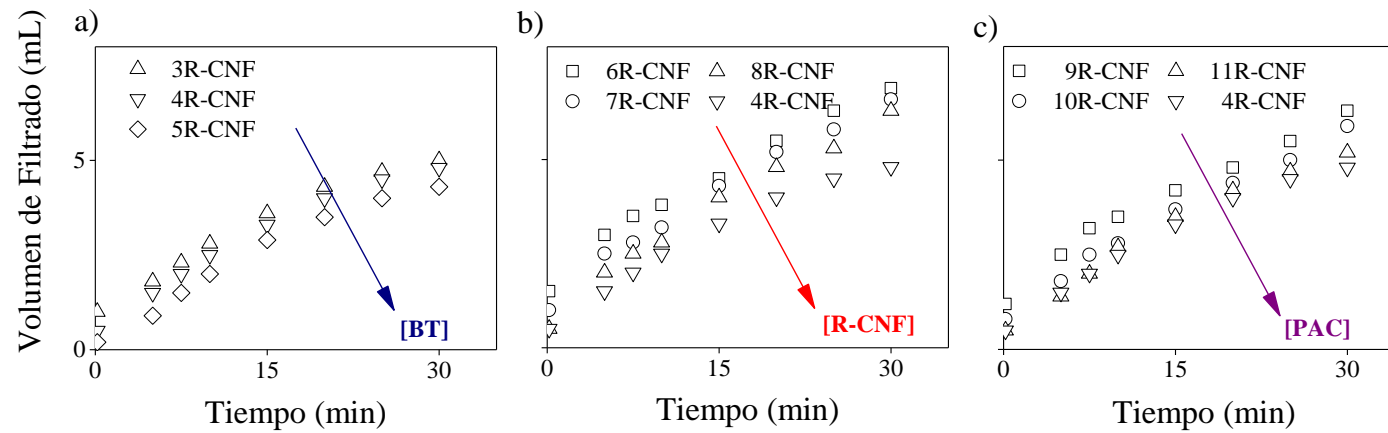


Figura 4.11. Curvas de volumen filtrado vs tiempo para los fluidos correspondientes al sistema **S-RCNF** (BT/R-CNF/PAC/H₂O) descrito en la Tabla 4.1. Efecto de la concentración de: a) BT, b) R-CNF, y c) PAC. La pendiente de cada curva indica la velocidad de filtración de la torta de filtrado.

Tabla 4.5. Propiedades de las tortas de filtrado para los fluidos correspondientes al sistema **S-RCNF** (BT/R-CNF/PAC/H₂O) descrito en la Tabla 4.1.

Fluido	t_c (cm)	$q \times 10^{-3}$ (cm ³ /s)	$K_c \times 10^{-3}$ (mD)
3R-CNF	0,10	3,30	1,10
4R-CNF	0,11	3,10	1,13
5R-CNF	0,12	2,71	1,08
6R-CNF	0,08	4,44	1,18
7R-CNF	0,09	4,13	1,24
8R-CNF	0,10	3,82	1,27
9R-CNF	0,10	3,98	1,33
10R-CNF	0,11	3,59	1,31
11R-CNF	0,12	3,28	1,31

Estudios de interacción interfacial

En la Figura 4.12 se presentan los resultados obtenidos de las interacciones interfaciales de la BT y la PAC con la R-CNF, mediante la técnica de QCM-D. Los experimentos se realizaron por duplicado a fin de obtener una buena reproducibilidad de los resultados. En la Figura 4.12 a) se presenta la isoterma de adsorción de BT sobre la superficie modelo de R-CNF. Inicialmente, los sensores fueron recubiertos con la R-CNF y se colocaron dentro de las cámaras de la microbalanza. Se hizo fluir agua desionizada a través de los canales del equipo a modo de hinchar la superficie y estabilizar el sistema. Una vez estabilizado el sistema, es decir, cuando no se observaron cambios significativos en los valores de frecuencia y disipación, se hizo fluir la suspensión de BT al 1,00% m/m, observándose un cambio en la frecuencia ($\Delta f \sim -170$ Hz) en un intervalo de tiempo aproximadamente de 0-50 min. Dicha reducción de frecuencia sugiere la adsorción de las moléculas de BT en la superficie de la R-CNF. Además, se observó un incremento en el espesor de la capa formada luego de la deposición de BT relacionado a la interacción de las partículas, con un espesor promedio antes de la deposición de $132,01 \pm 0,02$ nm y después de la deposición de $184,15 \pm 0,01$ nm. Transcurridos 50 min, cuando no se visualizaron cambios en la frecuencia o disipación, se hizo fluir nuevamente agua desionizada, con el objetivo de observar la estabilidad de la capa anteriormente depositada, obteniéndose nuevamente cambios de frecuencia ($\Delta f \sim -189$ Hz) y disipación ($D \sim 18,5$). Dichos cambios podrían estar asociados a un proceso de hidratación de la superficie la cual permanece invariable sugiriendo la estabilización de la misma sin eliminación de la BT previamente depositada. Con respecto al análisis de espesor se

observó un ligero aumento en las capas formadas, luego de la interacción con agua desionizada. El espesor promedio antes de la deposición fue $184,11 \pm 0,01$ nm y luego de la deposición fue $195,25 \pm 0,01$ nm. Correlacionando los cambios de disipación y frecuencia presentados en la Figura 4.12 a) mediante una relación matemática es posible determinar las características rígidas o viscoelásticas de la superficie, lo cual se utiliza para el modelado del sistema en el equipo. Si $\Delta D/\Delta f < \sim 5\%$ la superficie formada es rígida, si es $\Delta D/\Delta f > \sim 5\%$ la superficie formada presenta propiedades viscoelásticas (Reviakine et al., 2011). En dicha gráfica se pueden observar cambios mayores al 5% lo que indica que las superficies formadas exhiben un comportamiento viscoelástico. En la Figura 4.12 b) se presenta la isoterma de adsorción para la PAC sobre la superficie modelo de R-CNF, siguiendo una metodología similar a la previamente descrita. En este ensayo, una vez estabilizado el sistema con agua desionizada, se hizo fluir la suspensión de PAC al 0,5% m/m, observándose un cambio en la frecuencia ($\Delta f \sim -180$ Hz) en un intervalo de tiempo de 0-56 min, que sugiere la adsorción de las partículas de PAC en la superficie de la R-CNF. Por otro lado, se observó un incremento en el espesor. El espesor promedio antes de la deposición fue $128,27 \pm 0,01$ nm y luego de la deposición $267,32 \pm 0,01$ nm. Luego que los cambios en la frecuencia y en la disipación fueron prácticamente constantes, alrededor de los 56 min, se hizo fluir agua desionizada, observándose nuevamente un cambio en la frecuencia ($\Delta f \sim -311$ Hz) y en la disipación ($D \sim 38,3$). Durante dicha variación, puede observarse un descenso pronunciado en la curva Δf , lo cual indica una mayor interacción entre la PAC y las moléculas de agua en comparación entre la interacción de la BT y el agua. Con respecto al análisis de espesor se observó un ligero aumento en las capas formadas luego de la deposición del agua desionizada. El espesor promedio antes de la deposición fue $267,32 \pm 0,01$ nm y luego de la deposición fue $284,78 \pm 0,01$ nm. Nuevamente, al correlacionar las variaciones de disipación y frecuencia presentadas en la Figura 4.12 b) se observan cambios mayores al 5% lo que indica que las superficies formadas presentan un comportamiento viscoelástico.

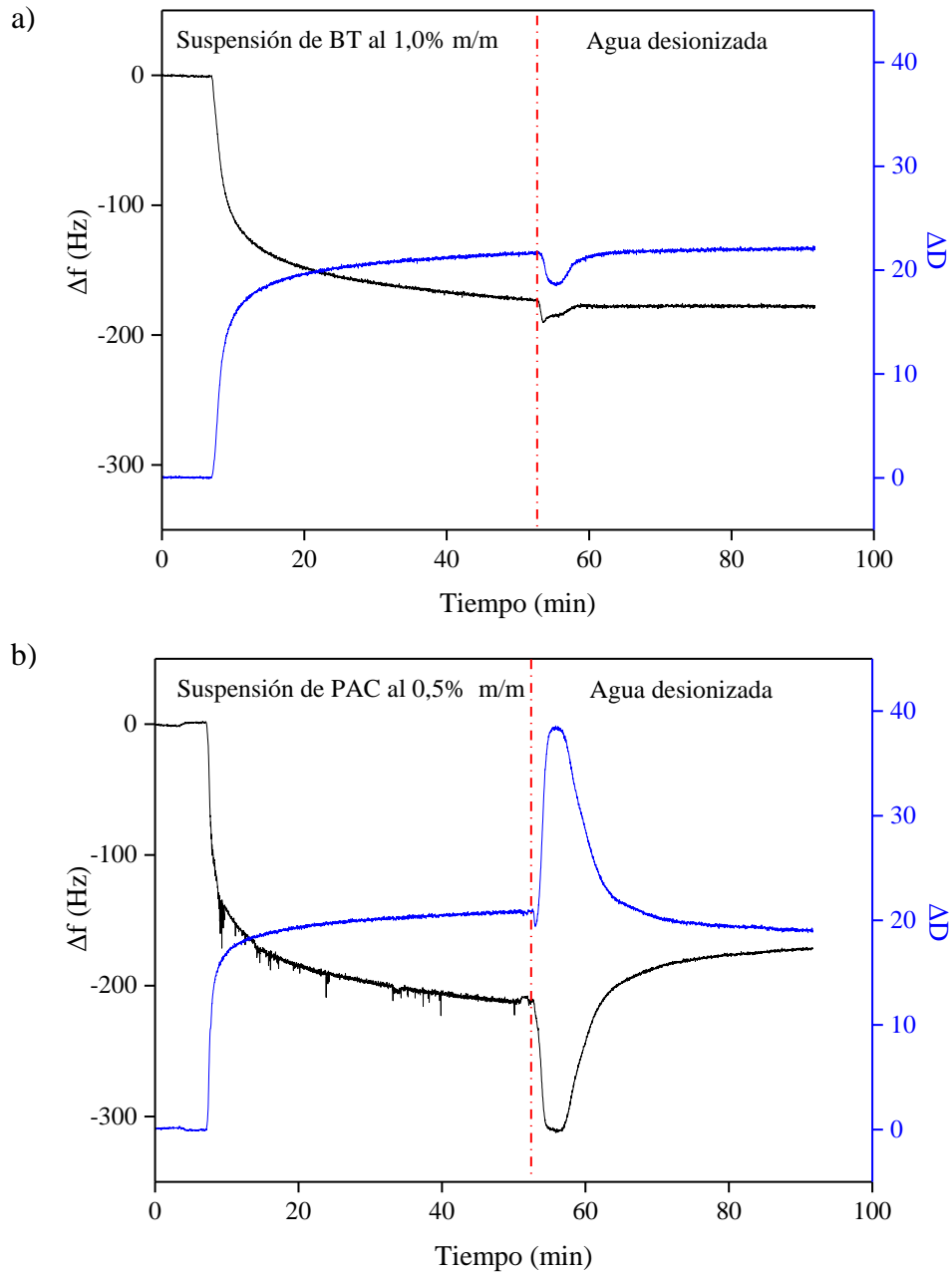


Figura 4.12. Resultados obtenidos mediante QCM-D. Isotherma de adsorción sobre la superficie modelo de R-CNF de: a) BT, y b) PAC.

En general se puede concluir que la PAC exhibe una mayor interacción con la R-CNF respecto a la BT que puede asociarse a la similitud en las estructuras, ambos son aditivos orgánicos y la PAC es un derivado de la celulosa, específicamente una celulosa funcionalizada.

En la Figura 4.13 se presentan las imágenes de fase obtenidas por AFM de los sustratos obtenidos luego de los ensayos de QCM-D para la adsorción de BT y PAC sobre R-CNF. Se observan diferentes características de adsorción para los aditivos presentados. Las partículas de BT exhiben una distribución más homogénea sobre la superficie de

R-CNF, en forma de capa delgada (Figura 4.13 a) mientras que la PAC forma pequeños aglomerados sobre la superficie (Figura 4.13 b).

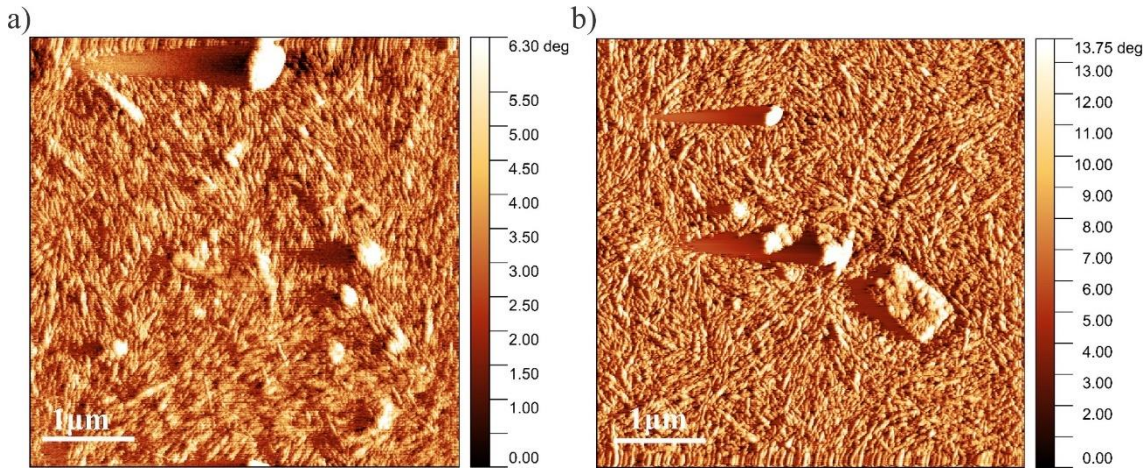


Figura 4.13. Micrografías de fase de los sensores recubiertos obtenidas por AFM. a) Luego de la deposición de BT, y b) luego de la deposición de PAC.

4.3.2.2. Caracterización de los WBM's conteniendo R-CNF, específicos para formaciones Shale de Argentina

A fin de evaluar el posible reemplazo de la XGD por R-CNF en el WBM (Fluido base) específico para una formación “shale” de Argentina diseñado previamente en el Capítulo 2, se emplea la misma metodología indicada en el Capítulo 3. Los fluidos que se estudian se indican en la Tabla 4.2.

Los resultados de la caracterización reológica se presentan en la Figura 4.14. Se observa que el fluido B', cuya concentración de R-CNF es el doble de la concentración de XGD usada en el fluido base, presenta viscosidades cercanas a dicho fluido, así, desde esta perspectiva, la R-CNF puede considerarse como posible reemplazo de la XGD en WBM's.

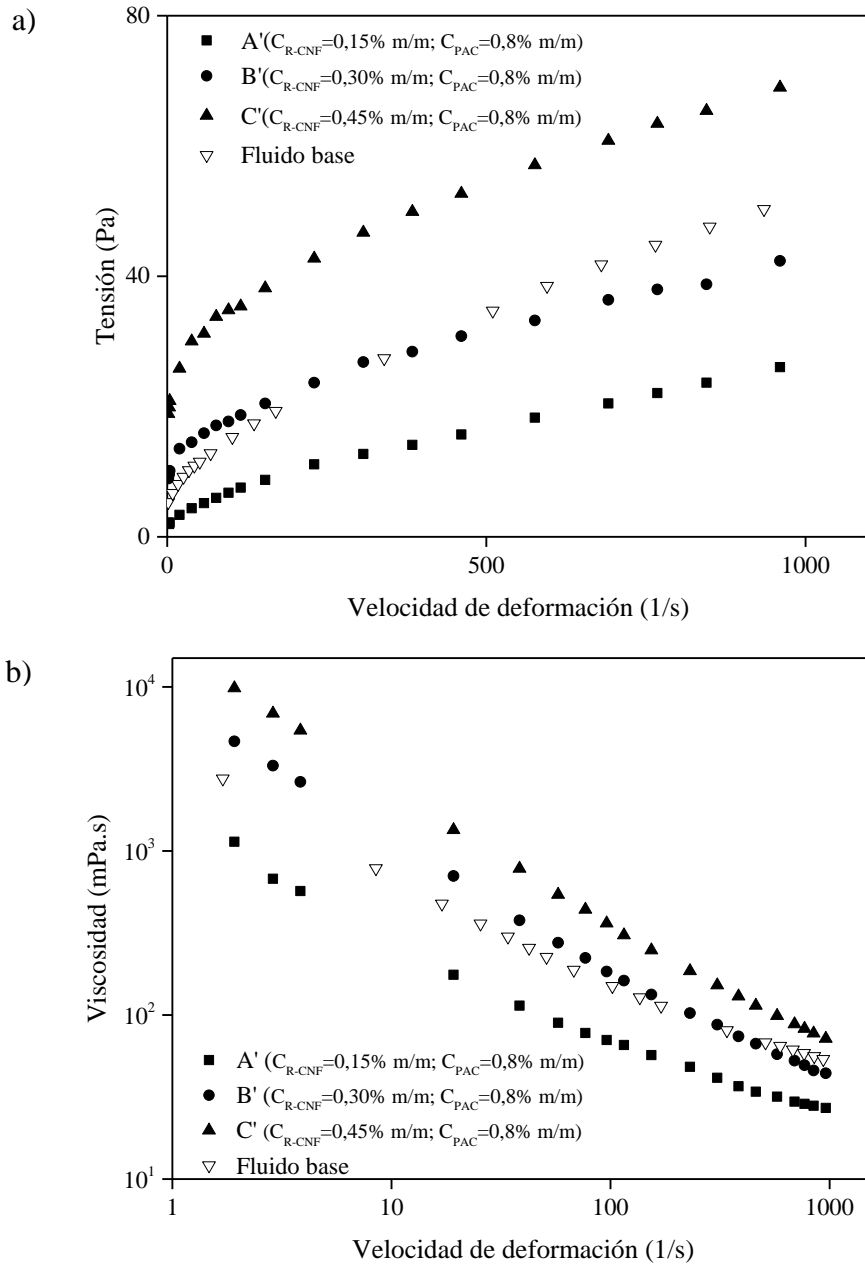


Figura 4.14. Curvas de tensión (a), y viscosidad (b) en función de la velocidad de deformación correspondientes a los WBMs para “shale” de Argentina indicados en la Tabla 4.2. Efecto de la concentración de R-CNF.

En la Figura 4.15 se muestran las micrografías obtenidas por SEM de los WBMs conteniendo R-CNF antes del envejecimiento. Se puede observar el efecto de la concentración de R-CNF sobre la estructura de los WBMs. A medida que aumenta la concentración de R-CNF, se observa una mejor formación de films y una mayor aglomeración de las partículas.

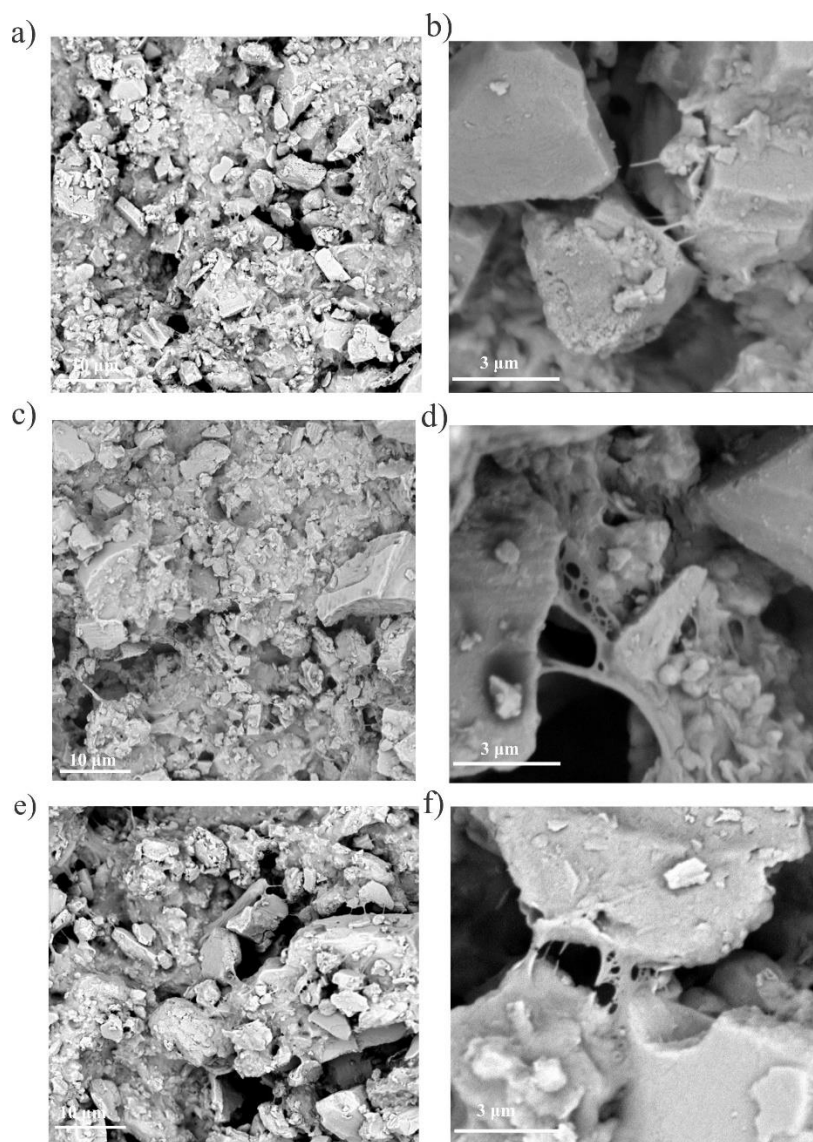


Figura 4.15. Micrografías obtenidas por SEM de los WBMs específicos para formaciones “shale” de Argentina (Tabla 4.2). Efecto de la concentración de R-CNF: a, b) Fluido A’; c, d) Fluido B’; y e, f) Fluido C’.

Debido a su comportamiento reológico similar al fluido base, el fluido B’, fue seleccionado para estudiar sus principales propiedades tales como la filtración, la estabilidad térmica y la morfología tanto sin envejecer como envejecido. Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 4.16-4.18.

En la Figura 4.16, se muestran los resultados de las propiedades de filtración para el fluido B’. La pérdida de fluido API a los 30 min es de 16,5 mL mientras se forma la torta y 10,5 mL cuando la torta ya está formada. En comparación, el volumen de filtrado API para el Fluido base fue 18,4 mL (Figura 2.9 del Capítulo 2). Estos resultados muestran que el fluido conteniendo R-CNF favorece las propiedades de filtrado del

WBM. Además, el espesor de la torta de filtrado es de 3 mm, que se encuentra dentro de los valores requeridos a nivel industrial.

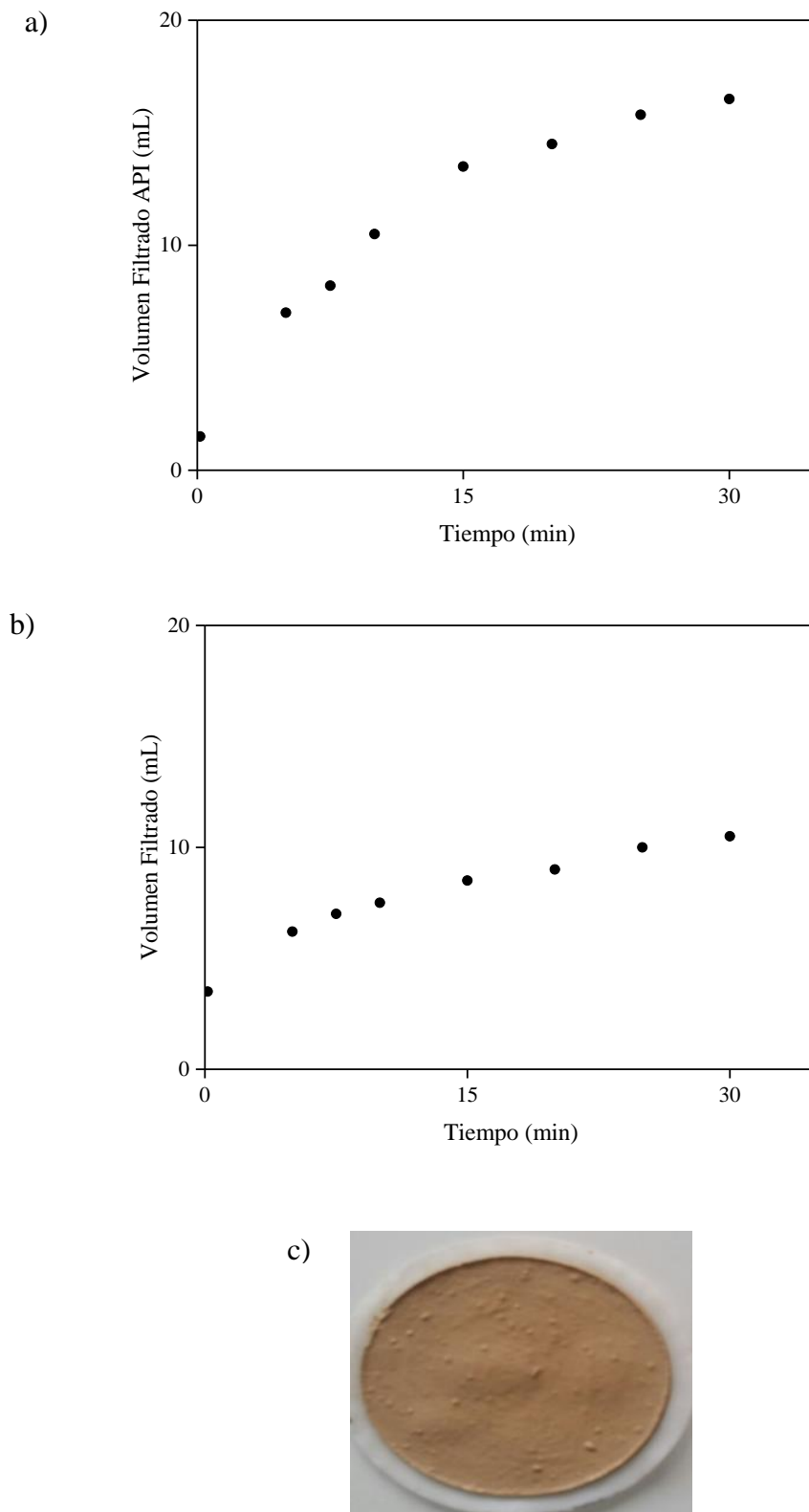


Figura 4.16. Propiedades de filtración del WBM específico para “*shale*” de Argentina, Fluido B’: a) volumen filtrado API, b) volumen filtrado sobre la torta de filtración formada, y c) torta de filtrado.

En la Figura 4.17 se presentan los resultados reológicos del fluido B' y los mismos se comparan con los correspondientes al fluido base antes y después del envejecimiento. Se observa que el fluido B' exhibe una menor variación en la viscosidad, revelando una mayor estabilidad térmica. Los resultados obtenidos de los cambios estructurales del fluido B' antes y después del envejecimiento se muestran en las Figuras 4.15 c-d) y 4.18 a-b). Se observa que las estructuras y las morfologías del fluido B' sin envejecer y envejecido son similares, en concordancia con los resultados reológicos. Estos resultados se relacionan con la alta estabilidad térmica de la R-CNF que se discutió en la sección 4.3.1.

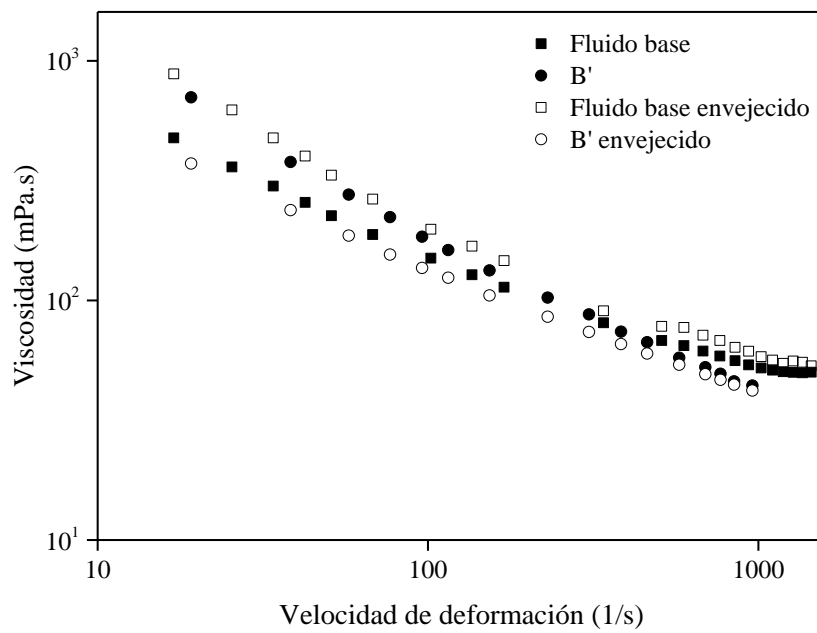


Figura 4.17. Resultados reométricos. Comparación entre el fluido con R-CNF (Fluido B', Tabla 4.2) y el fluido con XGD (Fluido base, Tabla 2.1 del Capítulo 2) envejecidos y sin envejecer.

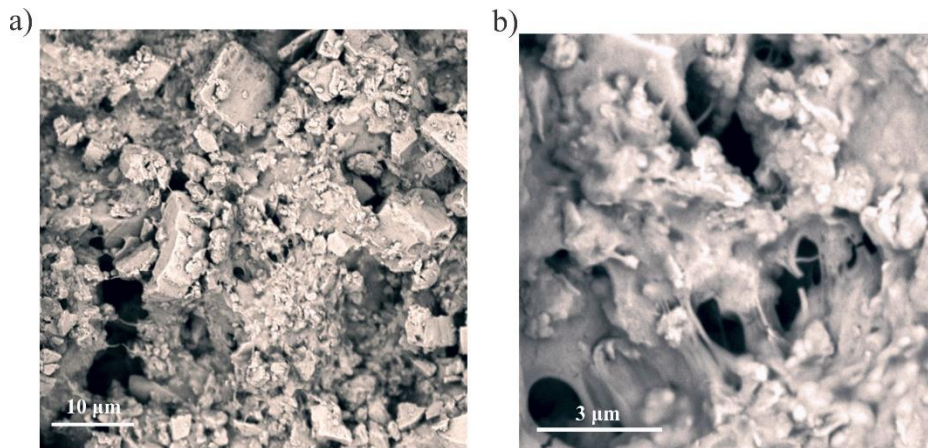


Figura 4.18. Micrografías obtenidas por SEM del fluido específico para "shale" de Argentina, B' envejecido, cuya composición se indica en la Tabla 4.2. a) 10 µm, y b) 3 µm.

4.3.3. Comparación entre las CNFs utilizadas como posible reemplazo de la XGD en los WBM.

A fin de comparar el efecto sobre las propiedades de los fluidos de las diferentes nanocelulosas estudiadas en el Capítulo 3 y en el presente Capítulo con la XGD, se seleccionaron algunos fluidos correspondientes a los cuatro sistemas estudiados (**S-BCNF**, **S-LCNF**, **S-RCNF**, y **S-XGD**), los que se detallan en la Tabla 4.6. Para dicha comparación, se consideran fluidos a la mayor y a la menor concentraciones estudiadas de los diferentes aditivos, y se evalúan las propiedades reológicas y de filtración correspondientes. Específicamente, los fluidos seleccionados son: fluidos a alta concentración de *BT* (5B-CNF, 5L-CNF, 5R-CNF, 5XGD) y a baja concentración de *BT* (2B-CNF, 2L-CNF, 2R-CNF, 2XGD); alta concentración de *B-CNF*, *L-CNF*, *R-CNF*, o *XGD* (4B-CNF, 4L-CNF, 4R-CNF, 4XGD) y baja concentración de *B-CNF*, *L-CNF*, *R-CNF*, o *XGD* (7B-CNF, 7L-CNF, 7R-CNF, 7XGD); alta concentración de *PAC* (4B-CNF, 4L-CNF, 4R-CNF, 4XGD) y baja concentración de *PAC* (10B-CNF, 10L-CNF, 10R-CNF, 10XGD).

Tabla 4.6. Comparación de la performance de las CNFs en WBM. Composición de los fluidos estudiados.

Nivel de Concentración	Fluido	Composición		
		BT (% m/m)	B-CNF, L-CNF, R-CNF, o XGD (% m/m)	PAC (% m/m)
Alta	5B-CNF			
	5L-CNF	6,0	0,5	0,5
	5R-CNF			
	5XGD			
Baja	2B-CNF			
	2L-CNF	1,0	0,5	0,5
	2R-CNF			
	2XGD			
Alta	4B-CNF			
	4L-CNF	4,5	0,5	0,5
	4R-CNF			
	4XGD			
Baja	7B-CNF			
	7L-CNF	4,5	0,1	0,5
	7R-CNF			
	7XGD			
Alta	4B-CNF			
	4L-CNF	4,5	0,5	0,5
	4R-CNF			
	4XGD			
Baja	10B-CNF			
	10L-CNF	4,5	0,5	0,1
	10R-CNF			
	10XGD			

Propiedades reológicas

Como se discutió en el Capítulo 3, las propiedades reológicas de los WBM, están determinadas en gran medida por las diferentes interacciones entre sus componentes. Cuando se analizó el efecto de las diferencias morfológicas, reológicas, superficiales y de concentración de las CNFs utilizadas sobre la viscosidad de los WBM, se enfatizó en el estudio de las interacciones electrostáticas de la CNFs, la BT y la PAC, llegándose a la conclusión que las diferencias en las viscosidades obtenidas se relacionan en parte con las interacciones electrostáticas de los diferentes aditivos como así también con sus propiedades específicas. Se discutió que debido al pH del medio, las CNFs se pueden unir en los bordes de las laminillas de BT, pero al mismo tiempo se pueden generar algunas fuerzas de repulsión y que este comportamiento causa un cambio en la viscosidad de los fluidos (Caenn et al, 2017). También en dicho Capítulo se observó que los WBM conteniendo L-CNF exhiben una menor viscosidad comparada con los WBM conteniendo B-CNF y dicho comportamiento se explica por la mayor carga superficial de la L-CNF. Las partículas de L-CNF presentan una carga superficial negativa (-58,00 $\mu\text{eq/g}$) lo que indujo mayores repulsiones con la BT. Además, esta carga promueve la formación de suspensiones estabilizadas, que son más fáciles de alinear bajo condiciones de tensión.

La R-CNF estudiada en el presente Capítulo tiene una carga superficial más alta (-101 $\mu\text{eq/g}$) que las otras nanocelulosas estudiadas (B-CNF, L-CNF). Sin embargo, utilizando las mismas composiciones, los WBM con altas concentraciones de R-CNF exhiben relativamente mayores viscosidades, como puede observarse en las Figuras 4.19 a-f). Estos resultados indican la importancia del efecto de otras características de la R-CNF tales como modificación química superficial, morfología, tamaño de partícula y concentración, además de la carga superficial. La R-CNF tiene una mayor área superficial debido a su dimensión, como se observó en las micrografías obtenidas por SEM y AFM. Por lo tanto, están disponibles un mayor número de grupos hidroxilo en las superficies para formar enlaces puente de hidrógeno con BT, con la PAC y entre sí misma. En consecuencia, se forma una red de enlaces de hidrógeno más fuerte en los WBM generando una mayor resistencia al flujo, que contribuye a la capacidad de formación de geles (Way et al., 2012; Benhamou et al., 2014). Además de lo anterior, la R-CNF está funcionalizada debido a los grupos carboxilos del ácido maleico obtenidos en su proceso de manufactura, lo que genera una superficie más activa con mayor grado de sustitución

para interactuar con la BT y la PAC, y formar enlaces puente de hidrógeno. Por otra parte, es importante resaltar que los grupos carboxilos del ácido maleico de la R-CNF son preferencialmente ionizados en solución ya que tienen una fuerza de disociación (pK_a) igual a 2,0 (Willians et al., 2004). Así, si se observa los grupos funcionales presentes en las nanocelulosas estudiadas y se clasifican según su orden de acidez, se concluye que la R-CNF presenta una mayor disociación de uno de los protones del ácido maleico que promueve una mayor interacción con la BT (Figura 4.20), lo cual esta en concordancia con la mayor viscosidad exhibida. Estudios reportados por Li et al. (2015c) donde utilizan CNC y CNF como aditivos en WBM, indican que los WBM conteniendo CNC, presentan mayores viscosidades posiblemente debido a las interacciones superficiales particulares entre la CNC y la BT, que son mayores que las existentes entre la CNF y la BT. Estos autores argumentaron que las diferencias exhibidas en las propiedades reológicas están relacionadas con las cargas superficiales de los aditivos y los diferentes estados de dispersión/agregación e interacciones de fases en los WBM. Así, los WBM conteniendo CNF indicaron que la BT es exfoliada en una sola capa y homogéneamente dispersa, mientras que la mayoría de las CNFs permanecen enredadas y dispersas. Por el contrario, los WBM conteniendo CNC forman una estructura modelo tipo “core-shell”, donde la BT está envuelta con la CNC y crea interacciones más fuertes, atribuidas a los posibles enlaces de los grupos funcionales de la superficie de la CNC y los enlaces puentes de hidrógeno. Sobre la base de Li et al. (2015c), el modelo de interacción “core shell” puede también presentarse en el sistema conteniendo R-CNF, ya que la R-CNF estudiada presenta similar tamaño de partícula que el de la CNC estudiada por estos autores y además, está funcionalizada, creando mayores interacciones que contribuyen al aumento de la viscosidad.

Las Figuras 4.19 a-b) muestran el efecto de las CNFs y la XGD sobre las propiedades reológicas de los fluidos con alta y baja concentración de BT. Para alta concentración de BT, los fluidos conteniendo R-CNF exhiben mayor tensión de cedencia y mayor viscosidad, siendo el orden de viscosidad el siguiente: 5R-CNF > 5B-CNF > 5XGD > 5L-CNF. Sin embargo, las diferencias entre las viscosidades de los fluidos conteniendo R-CNF, B-CNF y XGD no son significativas. En el caso del fluido conteniendo L-CNF, la disminución de la viscosidad es apreciable lo cual se relacionaría con la generación de mayores efectos repulsivos entre la BT y la L-CNF. Como se analizó previamente a pesar de la mayor carga superficial de la R-CNF,

las interacciones de los grupos carboxilos en la superficie con la BT priman sobre los efectos repulsivos generados por la carga. Por otra parte, a baja concentración de BT los WBM's conteniendo R-CNF, B-CNF y XGD presentan viscosidades similares, excepto para los WBM's con L-CNF, siendo el orden de las viscosidades el siguiente: $2R-CNF > 2B-CNF > 2XGD > 2L-CNF$ para velocidades de deformación intermedias (3,84-100 1/s). Para velocidades de deformación mayores a 100 1/s los fluidos conteniendo R-CNF son los que exhiben una menor viscosidad.

El efecto de las CNFs (B-CNF, L-CNF, R-CNF) y la XGD sobre las propiedades reológicas de los WBM's a alta y baja concentración de B-CNF, L-CNF, R-CNF o XGD, se presenta en las Figuras 4.19 c-d). Se observa un mayor efecto viscosificante a altas concentraciones de polímero, siendo el orden de las viscosidades el siguiente: $4XGD > 4R-CNF > 4B-CNF > 4L-CNF$. Por otra parte, a bajas concentraciones la tensión de cedencia y la viscosidad son similares en todos los fluidos excepto a velocidades de deformación intermedias (3,84-100 1/s) donde el fluido que contiene XGD exhibe una mayor tensión de cedencia y una mayor viscosidad siendo el orden de las viscosidades el siguiente: $7XGD > 7R-CNF > 7B-CNF > L-CNF$. Además, se observa que los fluidos conteniendo L-CNF presentan una menor viscosidad tanto para altas como bajas concentraciones.

Las Figuras 4.19 e-f) presentan el efecto de las CNFs (B-CNF, L-CNF, R-CNF) y la XGD en las propiedades reológicas de los WBM's, a alta y baja concentración de PAC. A mayor concentración de PAC, se observa un efecto viscosificante superior para el fluido conteniendo XGD, siendo el orden de las viscosidades el siguiente: $4XGD > 4R-CNF > 4B-CNF > 4L-CNF$. Por otra parte, para baja composición de PAC, el fluido conteniendo B-CNF exhibe una mayor viscosidad, siendo el orden de las viscosidades el siguiente: $10B-CNF > 10XGD > 10L-CNF > 10R-CNF$.

Finalmente, en la Figura 4.19 se puede observar que las tensiones de cedencia y las viscosidades de los fluidos conteniendo B-CNF y R-CNF en los sistemas correspondientes son relativamente similares. Dicho comportamiento puede ser atribuido a la similitud en algunas características de la B-CNF y la R-CNF tales como su comportamiento reológico en suspensión acuosa (Figura 4.4), su mayor hidrofiliidad y a la mayor formación de enlaces de hidrógeno, en comparación con la L-CNF que tiene mayor hidrofobicidad debido a la presencia de lignina.

Los diferentes comportamientos reológicos de los fluidos a baja y alta concentración de los aditivos poliméricos sugieren la existencia de una concentración crítica de cada polímero tal como fue reportado por Powell et al. (1991). Dichos autores estudiaron el efecto de la concentración crítica de biopolímeros como la XGD y la goma welan, sobre las propiedades reológicas de suspensiones acuosas de los mismos. Ellos observaron que a medida que aumenta la concentración de los polímeros por encima de una concentración llamada “crítica”, las asociaciones intermoleculares aumentan exponencialmente debido a los enredos moleculares y a los enlaces puente hidrógeno, formando redes estructuradas complejas. En estas condiciones, los fluidos se denominan “fluidos estructurados”, su viscosidad aumenta y se observa mayor capacidad de suspensión y transporte de los recortes. Así la concentración crítica hace referencia a la concentración a la cual el fluido es capaz de soportar los recortes.

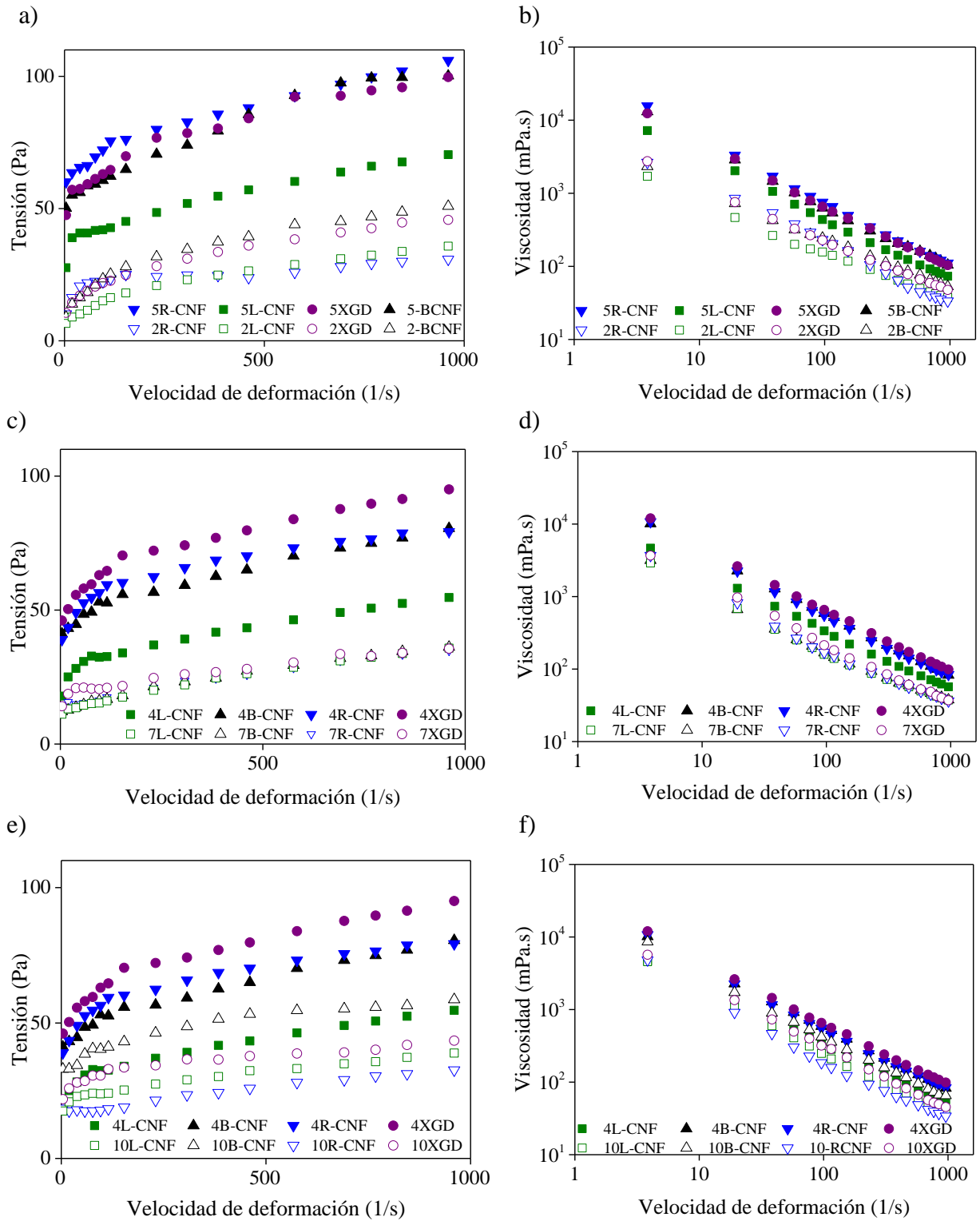


Figura 4.19. Resultados reométricos. Efecto de las CNFs y la XGD sobre las propiedades reológicas de los fluidos para los sistemas **S-BCNF**, **S-LCNF**, **S-RCNF** y **S-XGD**, a alta (en símbolos llenos) y baja concentración (símbolos vacíos) de los diferentes aditivos: a, b) BT; c, d) B-CNF, L-CNF, R-CNF, o XGD; y e, f) PAC.

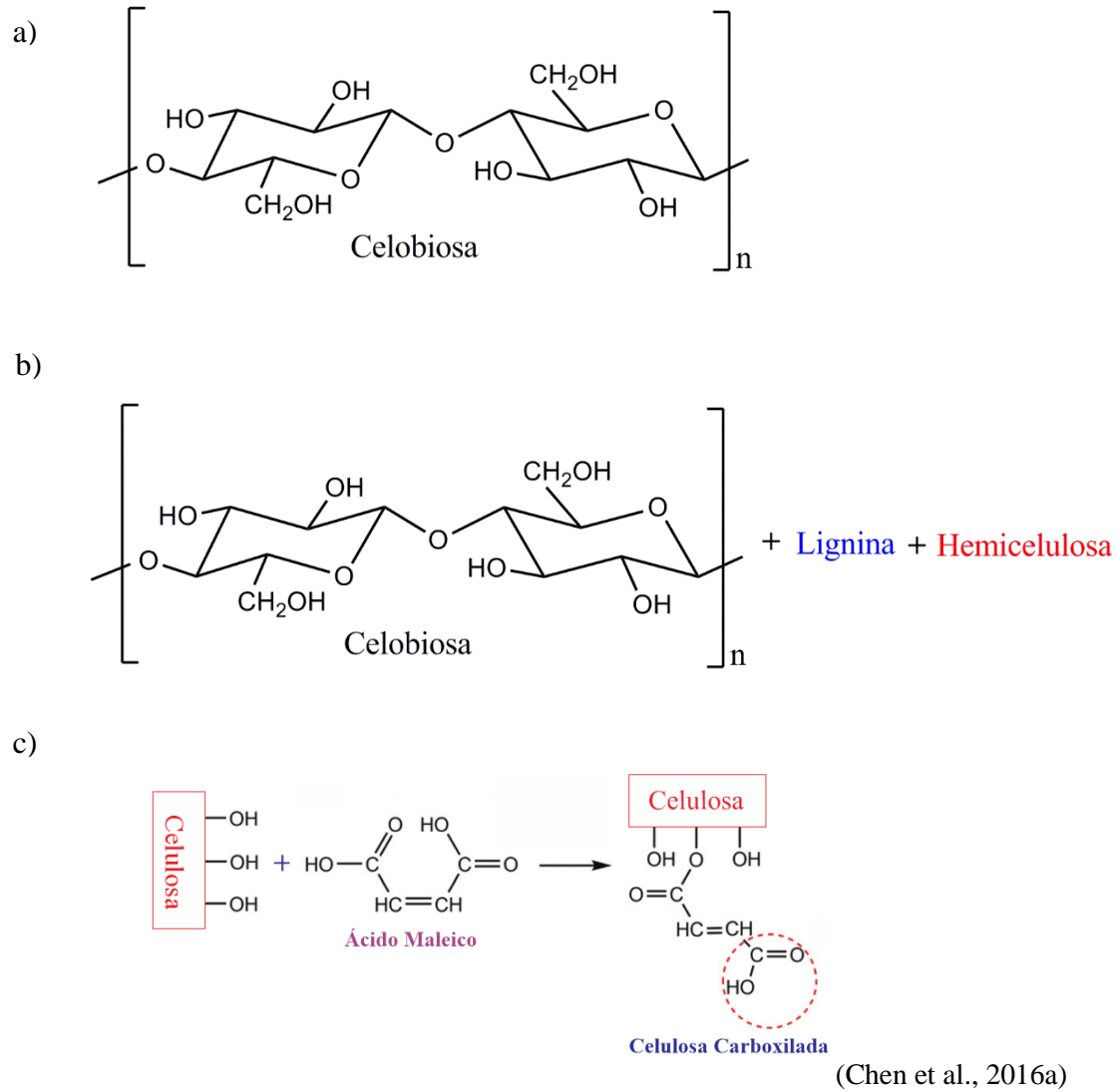


Figura 4.20. Esquemas representativos de la estructura química de: a) B-CNF, b) L-CNF, y c) R-CNF. La estructura es un esquema aproximado de la estructura real y se esquematiza con fines representativos para hacer una comparación global.

Propiedades de filtración

A fin de comparar el efecto de las CNFs y la XGD en las propiedades de filtración, se realiza un estudio análogo al de las propiedades reológicas previamente descripto.

El efecto de las CNFs y la XGD sobre el volumen de filtrado a la mayor y menor concentración de BT estudiada se presenta en las Figuras 4.21 a-b). Se observa que para alta concentración de BT estudiada, el mayor efecto sobre el volumen de filtrado lo presenta el fluido conteniendo R-CNF, siendo el orden de volumen de filtrado el siguiente: $5R-CNF < 5-LCNF < 5XGD < 5-BCNF$. Por otra parte, para baja concentración de BT el menor volumen de filtrado lo presenta el fluido conteniendo L-CNF. Además, es importante resaltar que a esta concentración de BT, los fluidos conteniendo R-CNF y XGD no formaron torta de filtrado, indicando la importancia de la concentración de BT en la torta de filtración.

Las figuras 4.21 c-d) muestran el efecto de las CNFs y la XGD sobre el volumen de filtrado de los WBM, a alta y baja concentración de B-CNF, L-CNF, R-CNF o XGD. Se observa que para alta concentración, el menor volumen de filtrado lo presenta el fluido conteniendo R-CNF, y para baja concentración el fluido conteniendo 4L-CNF siendo el orden de volumen de filtrado el siguiente: $4-RCNF < 4L-CNF < 4XGD < 4B-CNF$ para alta concentración y $7L-CNF < 7-RCNF < 7XGD < 7B-CNF$ para baja concentración.

Las Figuras 4.21 e-f) presentan el efecto de las CNFs (B-CNF, L-CNF, R-CNF) y la XGD en el volumen de filtrado de los WBM a alta y baja concentración de PAC. A mayor concentración de PAC, el fluido conteniendo R-CNF presenta el menor volumen de filtrado, siendo el orden de volumen de filtrado el siguiente: $4-RCNF < 4L-CNF < 4XGD < 4B-CNF$ para alta concentración y $10-RCNF < 10XGD < 10L-CNF < 10B-CNF$ para baja concentración.

En resumen, los resultados indican que el fluido con menor volumen filtrado, a alta y baja concentración de los aditivos evaluados, corresponde al fluido conteniendo R-CNF en el sistema **S-RCNF**. Estos resultados pueden atribuirse a la mayor viscosidad de los fluidos conteniendo R-CNF, a la posible estructura “core shell” que no solo encapsula y enlaza grandes cantidades de agua, sino que también envuelve las laminillas de bentonita, lo que puede mejorar las propiedades de filtración, y a la propiedad de la R-CNF como agente obturante atribuido al menor tamaño de partícula y a su distribución. Así, las partículas de R-CNF pueden distribuirse de manera más uniforme en la superficie

cerrando los canales de difusión del fluido. Lo anterior esta en concordancia con lo estudiado por Li et al. (2015c), para nanocelulosas con un tamaño de partícula similar a las utilizadas en este estudio. Cabe resaltar, que el tamaño de partícula de la R-CNF influyó significativamente en las propiedades de filtración de los fluidos estudiados correspondientes al sistema **S-RCNF**. En el Capítulo 3, los resultados de las propiedades de filtración para los WBM, estaban asociados principalmente a las diferentes composiciones químicas de las CNFs, ya que su morfología fue similar y el sistema más viscoso no fue el único que exhibió las mejores propiedades de filtración.

Por otra parte, si se comparan las propiedades de las tortas de filtrado para todos los fluidos (Tabla 3.5 del Capítulo 3 y Tabla 4.5 del presente Capítulo), se puede observar una similitud en los espesores para todos los fluidos en los correspondientes sistemas estudiados (**S-BCNF**, **S-LCNF**, **S-RCNF** y **S-XGD**). Sin embargo, los fluidos correspondientes al sistema **S-RCNF** presentan las menores velocidades de filtración. Además, las permeabilidades de los fluidos en los sistemas **S-RCNF**, **S-LCNF** y **S-XGD** son similares.

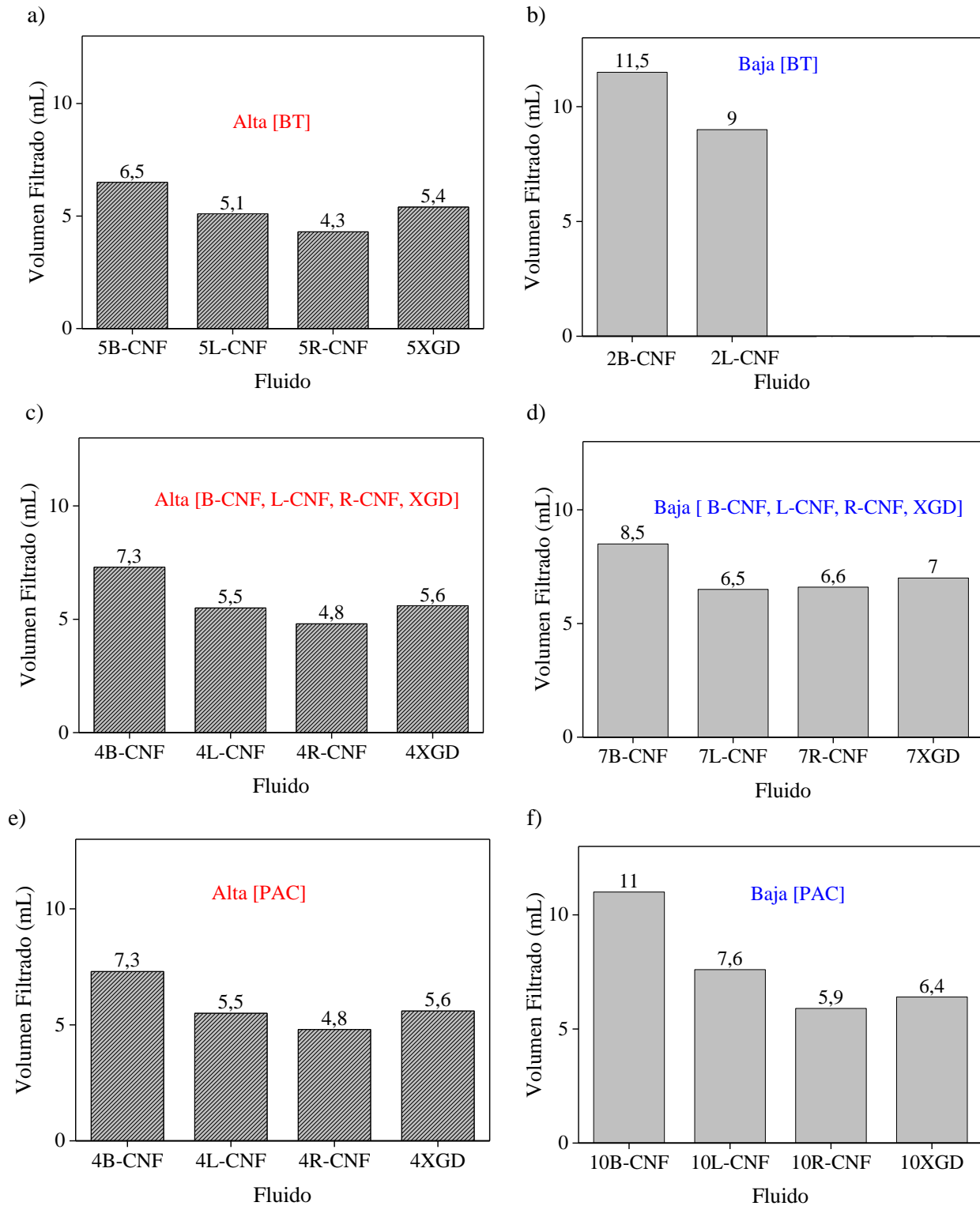


Figura 4.21. Resultados de volumen de filtrado a los 30 min, sobre las tortas formadas. Comparación entre los fluidos estudiados para los sistemas **S-BCNF**, **S-LCNF**, **S-RCNF** y **S-XGD**, a alta y baja concentración de los diferentes aditivos: a, b) BT; c, d) B-CNF, L-CNF, R-CNF, o XGD; y e, f) PAC.

4.4. Conclusiones

En este Capítulo se estudió la utilización de la R-CNF obtenida como subproducto del proceso de producción de la CNC, como posible reemplazo de la XGD en WBM. Las propiedades específicas de la R-CNF, tales como la morfología, la carga superficial, y la composición química debido a su funcionalización, influyeron significativamente en las propiedades reológicas y de filtración de los WBMs. Comparando con los estudios previos, los WBMs conteniendo R-CNF exhibieron levemente mayores viscosidades y menores volúmenes de filtrado, que influyen significativamente en el diseño de los WBMs.

Duplicando la composición de R-CNF en un WBM para “*shale*” de Argentina se obtuvieron propiedades reológicas muy similares al fluido base. Además, el WBM para “*shale*” de Argentina conteniendo R-CNF (fluido B’) presentó una mejor estabilidad térmica, y menor volumen de filtrado que el fluido base conteniendo XGD. Así, teniendo en cuenta los resultados obtenidos la R-CNF puede considerarse como posible reemplazo de la XGD.

En base a los resultados correspondientes a los fluidos del sistema **S-RCNF** (BT / R-CNF / PAC / H₂O) de la Tabla 4.1 se puede concluir que los aditivos BT, R-CNF y PAC presentaron un efecto significativo en las propiedades reológicas de los WBMs. En relación a las propiedades de filtración, la pérdida de fluido API decreció remarcablemente con el aumento de la concentración de BT y PAC, mientras que el efecto de la concentración de R-CNF tuvo poca influencia en la pérdida de filtrado API. Cabe destacar la importancia de la BT y la PAC en las propiedades de filtración.

Los diferentes efectos de las CNFs producidos en las propiedades reológicas de los WBMs se relacionaron debido a las diferencias de las CNFs en cuanto a su estructura, morfología, características superficiales y reológicas y a las interacciones con la BT y la PAC. Inicialmente, los resultados de las CNFs en solución acuosa estuvieron determinados por la carga superficial y por la relación de aspecto, mayor carga superficial y menor relación de aspecto produjeron suspensiones menos viscosas. Sin embargo, cuando las CNFs interactuaron con BT y PAC, el sistema más viscoso correspondió al que contiene R-CNF, con mayor carga superficial y menor relación de aspecto. Dicho comportamiento fue atribuido a la mayor interacción de los grupos funcionales de la R-CNF con la BT y la PAC.

Los parámetros reológicos teóricos se obtuvieron siguiendo el modelo de Sisko. Sin embargo el modelo de la Ley de Potencia permitió caracterizar la zona de “Power Law” en dichos fluidos.

Analizando el efecto de las diferentes nanocelulosas utilizadas (B-CNF, L-CNF, R-CNF) sobre la performance de los WBM, se puede concluir que la B-CNF y la R-CNF contribuyen al mejoramiento de las propiedades reológicas, mientras que la L-CNF y la R-CNF favorecen más las propiedades de filtración. Sin embargo, modificando sus concentraciones se puede obtener una buena performance en ambas propiedades.

Los ensayos preliminares usando QCM-D permitieron analizar las interacciones superficiales entre la BT y la R-CNF y la PAC y la R-CNF. Los resultados mostraron una mayor interacción entre la PAC y la R-CNF, asociado a la adsorción de la PAC en la superficie de la R-CNF, que fue visualizado por los cambios de frecuencia en la QCM-D. Dicho comportamiento puede estar relacionado con el hecho de que la PAC es un aditivo orgánico, derivado de celulosa, lo que puede generar un efecto sinérgico entre ellas.

Capítulo 5

Determinación del Comportamiento Viscoelástico de los WBM

5.1. Introducción

El término *viscoelasticidad* engloba el comportamiento de muchos fluidos que pueden exhibir características elásticas y viscosas cuando son sometidos a una deformación (Barnes et al., 1993). Cuando los materiales son evaluados en el rango viscoelástico lineal las funciones materiales no dependen de la magnitud de la fuerza o tensión aplicada, de la magnitud de la deformación y de la velocidad de deformación. En efecto, dentro del rango lineal, la aplicación de una fuerza a un material producirá en respuesta una deformación proporcional. Luego, si se duplica esa fuerza, se duplicará también la deformación. El rango de viscoelasticidad lineal se determina a partir de datos experimentales y se observa cuando la deformación es tan pequeña que la estructura de un material es perturbada solo en un grado insignificante (Gunasekaran y Ak, 2002). Las evaluaciones pueden realizarse dentro del régimen no lineal aplicando una deformación excesiva (generalmente mayor al 1%) o generando grandes velocidades de deformación (Ferry, 1980). En un contexto amplio la reología considera que todos los materiales son viscoelásticos dependiendo de la tensión aplicada y el tiempo de observación del fenómeno (Braidot, 2001). Generalmente, la respuesta de un material bajo una deformación depende de la relación entre la escala de tiempo del experimento y el tiempo característico del material que se deforma. Si el ensayo es relativamente lento la muestra exhibe características más viscosas que elásticas, mientras que si el ensayo es relativamente rápido la muestra presenta propiedades más elásticas. Por lo tanto, en una

escala de tiempo intermedia el material presenta un comportamiento viscoelástico (Barnes et al., 1993). En este sentido, las características sólidas o líquidas de un material están evaluadas por el *número de Deborah* (De), definido como la relación entre el tiempo de relajación (λ) del material que se deforma y el tiempo experimental (t_{exp}):

$$De = \frac{\lambda}{t_{exp}} \quad (5.1)$$

El tiempo de relajación (λ) es una propiedad del material que caracteriza la velocidad inherente a los arreglos de la estructura del material. Bajos números de Deborah indican comportamiento de materiales como líquidos, mientras altos números indican comportamiento como sólidos. Cuando el número es cercano o igual a uno el material se comporta como viscoelástico (Barnes et al., 1993, Steffe, 1996).

El tiempo experimental en flujo de corte rotacional y en corte oscilatorio está definido como la inversa de la velocidad de deformación. Por lo tanto en corte rotacional el *número de Deborah* puede ser definido como en (5.2) y en corte oscilatorio como en (5.3).

$$De = \frac{\lambda}{t_{exp}} = \lambda \dot{\gamma} \quad (5.2)$$

$$De = \frac{\lambda}{t_{exp}} = \lambda \gamma_o \omega \quad (5.3)$$

donde: γ_o es la deformación inicial, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de deformación, y ω la frecuencia angular.

En relación con lo anterior, la respuesta de los fluidos de perforación a la deformación puede ser clasificada como viscosa, elástica o viscoelástica dependiendo de la relación entre el tiempo de relajación y el tiempo de operación al que está expuesto el fluido (Bui et al., 2012). Durante la circulación a través del pozo, el fluido experimenta un amplio rango de velocidad de deformación. Se alcanzan velocidades de deformación del orden de 10^3 1/s en la tubería de la sarta de perforación, y de 10^2 1/s en la región anular entre el pozo y la tubería de perforación (Tehrani, 2007). En general, en la mayoría de los fluidos el tiempo operacional es mayor comparado a su tiempo de relajación, por lo tanto, en corte estacionario los fluidos de perforación están fuertemente gobernados por su viscosidad. Sin embargo, los efectos viscoelásticos también pueden ser

significativos a una velocidad de deformación alta. Dicha velocidad es comúnmente encontrada a la salida de las boquillas de la barrena con un valor de 10^5 1/s. A esta alta velocidad de deformación, el tiempo de operación puede estar en el orden del tiempo de relajación de los materiales en los fluidos, en consecuencia, la *viscoelasticidad* en esta zona también resulta significativa (Tehrani, 2007).

Para cumplir las funciones más complejas de los fluidos como son el transporte y la suspensión de los recortes generados a medida que avanza la operación de perforación, se requiere que el fluido exhiba propiedades viscoelásticas. La formación de una estructura de gel cuando el fluido está en reposo y bajo condiciones dinámicas ayuda al sostenimiento y al transporte de los recortes a fin de evitar la sedimentación, contribuyendo a la estabilidad del fluido y previniendo la invasión de los fluidos desde la formación y la pérdida por circulación.

5.2. Fundamentos

Los ensayos reométricos en corte estacionario proporcionan propiedades reológicas de los fluidos bajo una alta deformación, donde las propiedades viscosas son predominantes. Sin embargo, muchos fenómenos no pueden ser descritos por estas propiedades únicamente. Los fluidos de perforación no exhiben comúnmente fuertes propiedades viscoelásticas fuera del rango de viscoelasticidad lineal, donde las propiedades viscosas son las predominantes. Así, para obtener las propiedades viscoelásticas en un rango lineal se han utilizado ensayos que involucran pequeñas deformaciones y son llamados ensayos dinámicos, los cuales están divididos en dos grandes categorías: transientes y dinámicos. Los ensayos transientes mayormente utilizados son los de “creep-recovery” y los de relajación de esfuerzos. Entre los ensayos dinámicos más utilizados para estudiar las propiedades viscoelásticas se encuentran los barridos oscilatorios de deformación, frecuencia, tiempo y temperatura, que proporcionan las características estructurales de los fluidos (Bui et al., 2012).

Los ensayos dinámicos pueden detectar sutiles diferencias en los materiales que en los ensayos rotacionales no son alcanzados. La característica principal de estos ensayos es que la deformación puede ser tan pequeña que las estructuras inherentes en una muestra se pueden medir sin ser destruidas.

En un experimento oscilatorio, el fluido es sometido a una deformación sinusoidal y la tensión resultante es medida. La deformación aplicada en corte está definida como en (5.4) y la tensión en corte como en (5.5) (Schulz et al., 2013).

$$\gamma(t) = \gamma_o \sin(\omega t) \quad (5.4)$$

$$\tau(t) = \tau_o \sin(\omega t + \delta) \quad (5.5)$$

donde: γ es la deformación, τ la tensión, t el tiempo y δ el ángulo de fase.

Para un fluido con propiedades puramente viscosas el ángulo de fase (δ) es igual a 90 °, cuando las propiedades son puramente elásticas es igual a 0 ° y en propiedades viscoelásticas el ángulo de fase tiene valores entre 0 ° y 90 °. La tensión se puede escribir en términos de la deformación como sigue:

$$\tau(t) = \tau_o [\sin(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) \sin(\delta)] \quad (5.6)$$

$$\tau(t) = \gamma_o \left[\left(\frac{\tau_o}{\gamma_o} \cos \delta \right) \sin(\omega t) + \left(\frac{\tau_o}{\gamma_o} \sin \delta \right) \cos(\omega t) \right] \quad (5.7)$$

$$\tau(t) = \gamma_o [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)] \quad (5.8)$$

$$G' = \frac{\tau_o}{\gamma_o} \cos(\delta) \quad (5.9)$$

$$G'' = \frac{\tau_o}{\gamma_o} \sin(\delta) \quad (5.10)$$

Siendo G' el módulo de almacenamiento o módulo elástico que mide la energía almacenada y G'' el módulo de pérdida o módulo viscoso que mide la energía disipada en el fluido. Además (δ), representa el desfase existente entre la tensión y la deformación, siendo un parámetro indicativo de la relación entre la energía disipada y la almacenada por el material y la viscoelasticidad del mismo. Otra forma importante para representar el comportamiento viscoelástico es expresando las funciones armónicas en forma compleja como:

$$\frac{\tau^*}{\gamma^*} = G^* = G' + iG'' \quad (5.11)$$

Siendo (G^*) el módulo complejo o dinámico, que relaciona las contribuciones elásticas y viscosas, respectivamente. Por su parte la definición de viscosidad se aplica también en este caso, permitiendo definir la viscosidad compleja η^* con las componentes real e imaginaria, respectivamente (Macosko et al., 1944).

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (5.12)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (5.13)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (5.14)$$

Como se discutió inicialmente en las operaciones de perforación ordinarias, el tiempo operacional es normalmente mayor que el tiempo de relajación de los fluidos. Por lo tanto, en flujo de corte estacionario, la respuesta viscosa ante una deformación es la dominante. Sin embargo, bajo pequeñas deformaciones los fluidos de perforación tienen un comportamiento viscoelástico debido al desarrollo de estructuras tipo gel. En general, han sido pocos los estudios relacionados con la determinación de las propiedades viscoelásticas de OBM y WBM, ya que la caracterización reológica de estos fluidos se realiza en campo a través de ensayos rotacionales en estado estacionario estandarizados por las normas API, y además debido a la falta de equipos adecuados para realizar este tipo de mediciones (Lee et al., 2014). Maxey y Baker (2006), estudiaron las técnicas viables para la evaluación de las propiedades viscoelásticas de WBM y OBM, y compararon los resultados obtenidos de la viscometría rotacional y la dinámica. Los resultados obtenidos les permitieron concluir que la viscometría rotacional es y continuará desempeñando un rol vital en la industria, pero presenta limitaciones en cuanto a la información que ocurre reológicamente dentro del fluido. Bui et al. (2012), investigaron cuantitativamente las propiedades viscoelásticas de OBM y WBM, y la aplicación de los resultados viscoelásticos en la perforación mediante ensayos periódicos oscilatorios. Los resultados mostraron que el rango viscoelástico lineal de los fluidos analizados fue pequeño (1%), a una temperatura de 20 °C y frecuencia de 10 Hz. Además, en dicho rango los fluidos estudiados exhibieron un comportamiento más elástico que viscoso. Schulz et al. (2013) realizaron un análisis reológico a un WBM y a un OBM, comparando los resultados obtenidos en un viscosímetro Fann 35 y en un reómetro MCR302 de Anton Paar. Según los resultados obtenidos, dichos autores argumentaron

las razones por las que un análisis reológico para los fluidos no podía ser realizado solamente con un viscosímetro Fann 35. También observaron que las propiedades de gel podían ser evaluadas mediante ensayos oscilatorios de deformación. Lee et al. (2014) estudiaron las propiedades viscoelásticas de OBM y WBM y concluyeron que todos los fluidos estudiados presentaban características viscoelásticas. Además, la resistencia a la cedencia, el módulo elástico y el módulo viscoso incrementaron con el aumento en la viscoelasticidad de los fluidos, mientras que el ángulo de fase decreció proporcionalmente. Por otro lado, la adición de materiales sólidos y polímeros en los fluidos incrementó la viscoelasticidad de los mismos. Además, encontraron que las propiedades viscoelásticas de los fluidos estudiados se afectaron con el incremento de la temperatura. Werner et al. (2017) compararon los OBM y WBM en relación a sus propiedades viscoelásticas, concluyendo que los OBM exhibían mejor capacidad para transportar los recortes. Además, los fluidos estudiados presentaron estructuras internas y baja resistencia a la cedencia a bajas deformaciones, lo que contribuyó a la limpieza del pozo. Dichos autores destacaron la importancia de utilizar los ensayos oscilatorios como paso a un mayor entendimiento del comportamiento de los fluidos a bajas deformaciones, las propiedades estructurales y la dependencia con el tiempo.

En este capítulo se utilizan las técnicas reométricas dinámicas para determinar el comportamiento viscoelástico de los WBM y la aplicación de estos resultados en la operación de perforación. Se desarrollan diferentes ensayos oscilatorios a fin de caracterizar el comportamiento viscoelástico. Para ello se realizan barridos de deformación, barridos de frecuencia, barridos de tiempo, y barridos de temperatura. Los barridos de deformación son implementados para determinar el rango de viscoelasticidad lineal de los fluidos. Los barridos de frecuencia conducen a determinar la dependencia con el tiempo en el rango de viscoelasticidad lineal y el comportamiento viscoelástico. Los barridos de tiempo se utilizan para observar el desarrollo de estructuras internas y la estabilidad en el tiempo de los WBM. Los barridos de temperatura se utilizan para analizar la estabilidad térmica y el efecto de la temperatura en las propiedades viscoelásticas de los fluidos. Los fluidos estudiados en el presente Capítulo son los que contienen la R-CNF y la XGD. La selección de dichos fluidos estuvo determinada por las características exhibidas previamente. Los fluidos conteniendo R-CNF presentaron propiedades reológicas y de filtración muy similares a los con contenido de la XGD, respecto a los estudiados con contenido de B-CNF y L-CNF.

5.3. Estudio experimental

5.3.1. Preparación de los WBMs

Los fluidos utilizados fueron diseñados y estudiados en el Capítulo 3 y 4 de esta Tesis. Se utilizaron los fluidos 4XGD y 4R-CNF, correspondientes a los sistemas **S-XGD** (BT / XGD / PAC / H₂O) y **S-RCNF** (BT / R-CNF / PAC / H₂O) cuyas composiciones mostradas en la Tabla 3.1 y 4.1 respectivamente, son: $C_{BT} = 4,5\%$ m/m; $C_{PAC} = 0,5\%$ m/m; $C_{XGD} = 0,5\%$ m/m para el fluido 4XGD, y $C_{BT} = 4,5\%$ m/m; $C_{PAC} = 0,5\%$ m/m; $C_{R-CNF} = 0,5\%$ m/m para el fluido 4R-CNF.

5.3.2. Determinación del comportamiento viscoelástico de los WBMs

Para determinar el comportamiento viscoelástico de los WBMs se desarrollaron ensayos oscilatorios en un reómetro Haake RheoStress RS80 (Haake Instruments Inc., Paramus, NJ, USA) con geometría cono-plato (60 mm de diámetro, 1° de ángulo) acoplado a un baño termostático Haake AC200-A40 Thermoscientific (Haake Instruments Inc., Paramus, NJ, USA). Los ensayos incluyeron barridos de deformación, de frecuencia, de tiempo y de temperatura, bajo una deformación controlada. A fin de mantener las características físicas de los fluidos y evitar evaporación en la medición se utilizó silicona (20 mPa.s) para cubrir los bordes de la celda reométrica. Antes de realizar cada barrido los fluidos se mantuvieron bajo agitación continua por 180 s. Todos los experimentos se desarrollaron por duplicado para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

5.3.2.1. Barrido de deformación

Los barridos de deformación de los WBMs se llevaron a cabo a una frecuencia constante de 10 Hz (este valor es el máximo alcanzado en los barridos de frecuencia posteriores), temperaturas de 25 °C y 80 °C, y en un rango de deformación desde 0,01 hasta 0,10. Es el primer ensayo realizado a fin de determinar la región viscoelástica lineal (LVER), que garantice la no destrucción de la estructura interna en los WBMs.

5.3.2.2. Barrido de frecuencia

Los barridos de frecuencia se realizaron a una deformación constante determinada en el ensayo previo de deformación ($\gamma = 0,02$) dentro de la LVER, temperatura constante (25 °C), y a una frecuencia inicial de 0,01 Hz hasta 10 Hz.

5.3.2.3. Barrido de tiempo

Para realizar este ensayo, inicialmente se debe borrar cualquier historia mecánica en el fluido, para ello se efectuó un ensayo en corte rotacional a una velocidad de deformación de 1000 1/s durante 180 s. Luego, se desarrolló el barrido en un intervalo de tiempo de 0 a 3600 s, a una deformación constante ($\gamma = 0,02$), temperatura constante (25 °C) y frecuencia constante (1,00 Hz).

5.3.2.4. Barrido de temperatura

Inicialmente antes de realizar los barridos de temperatura, se desarrolló un barrido de deformación a la máxima temperatura de evaluación utilizada (80 °C) con el fin de garantizar el análisis en la LVER. Los barridos de temperatura de los WBMs se llevaron a cabo en un rango de 10-80 °C, a una velocidad de calentamiento de 1,55 °C/min, con una deformación y frecuencia constante de 0,02 y 1,00 Hz, respectivamente.

5.4. Estudio teórico

Con la finalidad de analizar si los WBMs cumplen con la regla de Cox-Merz se compararon la viscosidad compleja en función de la frecuencia (η^* vs ω , obtenida a partir de los ensayos dinámicos) y la viscosidad en estado estacionario (η vs $\dot{\gamma}$). La regla de Cox-Merz confirma la superposición de la dependencia de la viscosidad en estado estacionario (η) con la velocidad de deformación, y la dependencia de la amplitud de la viscosidad compleja (η^*) con la frecuencia a valores iguales de frecuencia angular (ω) y velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) según la expresión (Macosko et al., 1944):

$$\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma})|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (5.15)$$

5.5. Resultados y discusión

5.5.1. Determinación del comportamiento viscoelástico de los WBMs

5.5.1.1. Barrido de deformación

El límite de la región viscoelástica lineal (LVER) en la cual las propiedades viscoelásticas de los fluidos son independientes de la deformación aplicada se determinó a través de los experimentos de barrido de deformación. En las Figuras 5.1 y 5.2 se observa que para ambos fluidos el módulo complejo (G^*) es constante en el rango de deformación evaluado, garantizando una región viscoelástica lineal. Por lo tanto, los ensayos posteriores se realizan a una deformación dentro de la LVER, a un valor de $\gamma = 0,02$.

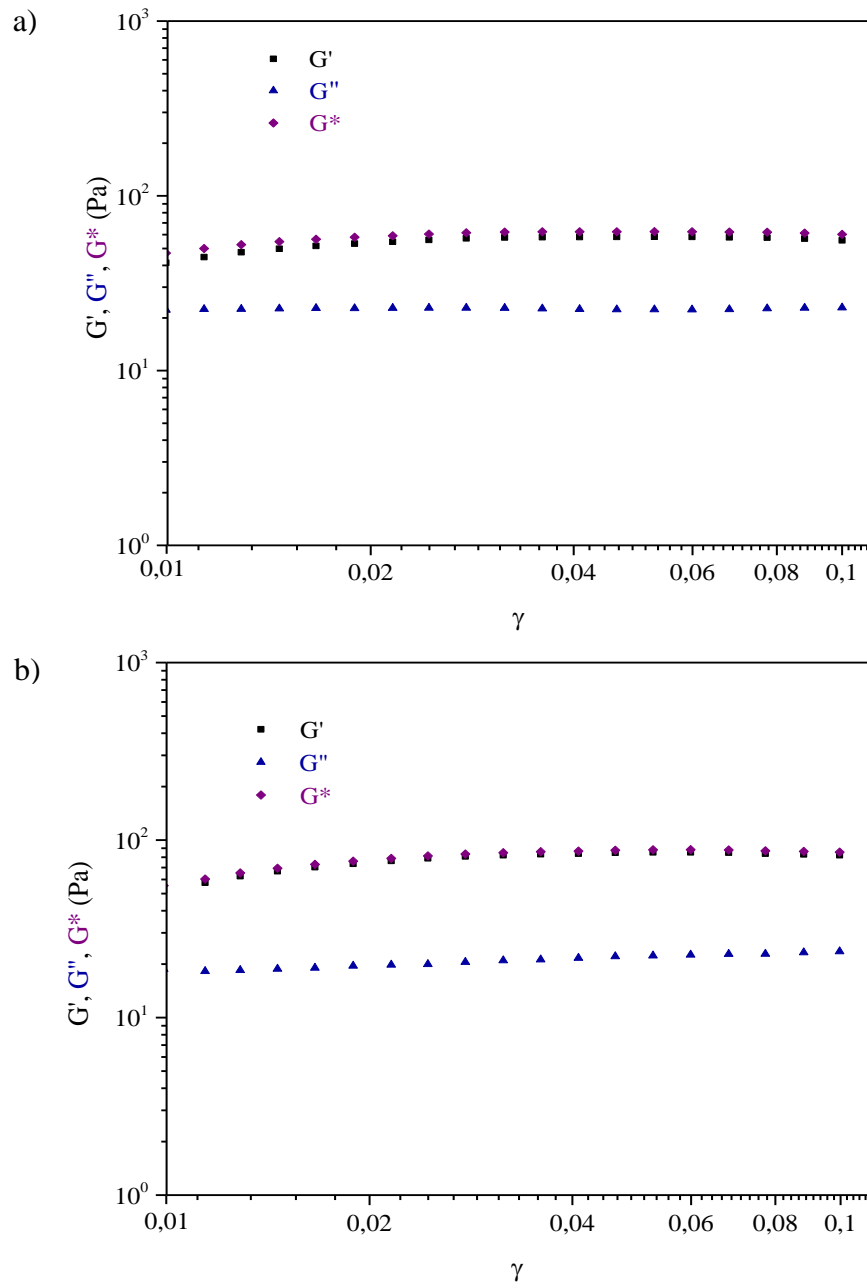


Figura 5.1. Barrido de deformación a 25 °C: a) Fluido 4R-CNF, y b) Fluido 4XGD.

En la Figura 5.2 se presenta la comparación de los G^* para los fluidos estudiados. Se observa que el módulo G^* para el fluido 4R-CNF es mayor en todo el rango de deformación evaluado. Este resultado es atribuido a la componente elástica del WBM, ya que la magnitud de la componente viscosa es similar en los dos fluidos, como se observó en la Figura 5.1.

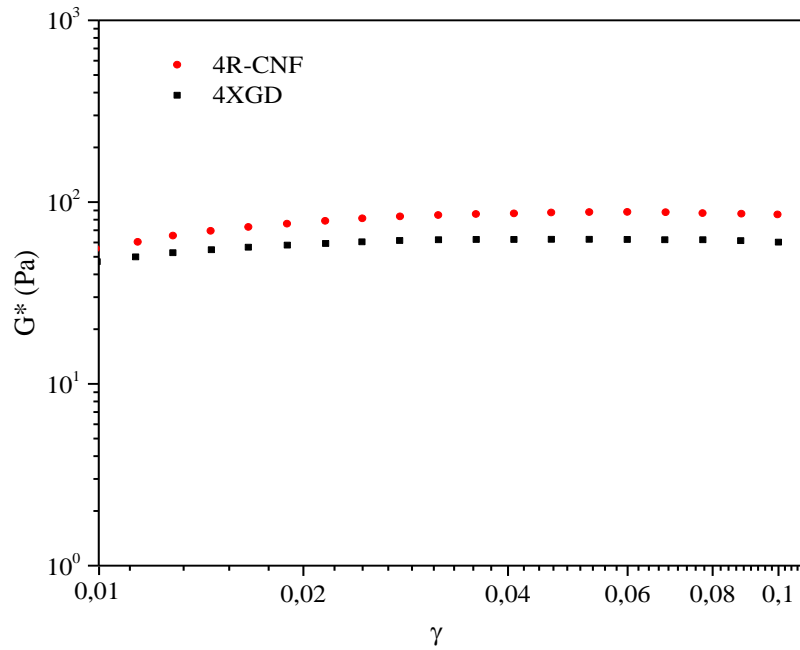


Figura 5.2. Barrido de deformación. Comparación del módulo complejo (G^*) para el fluido 4R-CNF y 4XGD.

5.5.1.2. Barrido de frecuencia

Los resultados de los barridos de frecuencia para los fluidos 4-RCNF y 4XGD se presentan en la Figura 5.3. Este barrido proporciona información acerca de las características elásticas y viscosas de los fluidos, además de analizar la dependencia con el tiempo respecto a la deformación aplicada. Los fluidos estudiados exhiben un comportamiento viscoelástico dominado por el comportamiento elástico ($G' > G''$) en todo el rango de frecuencia evaluado, más notable para el fluido 4R-CNF. Dicho comportamiento indica el desarrollo de estructuras de gel. Adicionalmente, en el rango de frecuencia estudiado tanto G' y G'' son constantes, es decir, son prácticamente independientes de la frecuencia (0,01-10 Hz), observándose el desarrollo de estructuras estables. El comportamiento exhibido puede estar relacionado con la existencia de un sistema con un alto grado de estructuración causado por entrecruzamientos físicos entre

las cadenas poliméricas (Ferry, 1980) y las interacciones de la BT y la PAC con la R-CNF o la XGD. Los resultados obtenidos son positivos para la operación de perforación, ya que el desarrollo de estructuras estables dentro del fluido contribuye al mantenimiento de las partículas en suspensión y evita la sedimentación de este sistema coloidal. Por otro lado, se observa un decrecimiento lineal de la viscosidad compleja con el aumento de la frecuencia, relacionado al comportamiento pseudoplástico de los fluidos.

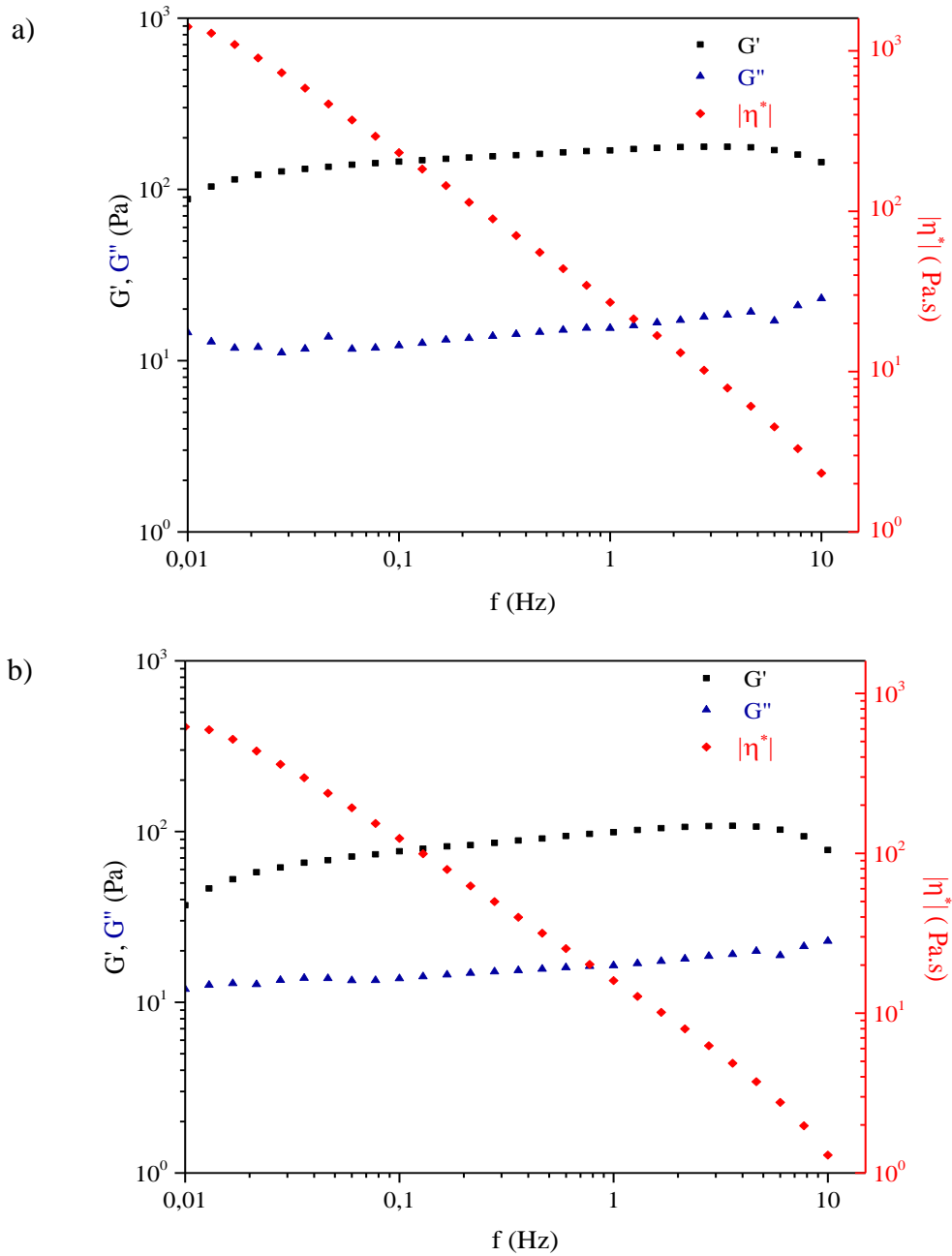


Figura 5.3. Espectro mecánico: a) Fluido 4R-CNF, y b) Fluido 4XGD.

Según lo reportado en la literatura un gel puede describirse como un sistema sustancialmente diluido que no presenta flujo en estado estacionario (Ferry, 1980). Además, para la identificación de la formación de un gel, G' debe ser mayor que G'' en uno o dos órdenes de magnitud, asegurando que el sistema exhiba comportamiento como sólido. Por otro lado, dependiendo la relación existente entre los módulos dinámicos con la frecuencia, los geles pueden ser clasificados como verdaderos (“true gel”) o débiles (“weak gel”). Un gel verdadero debe ser independiente de la frecuencia y surgir de una red tridimensional. Por el contrario, para un gel débil la naturaleza sólida no aparece

claramente bajo una deformación, y si el tiempo es lo suficiente amplio puede exhibir flujo (Schorsch et al., 1997). Los geles formados en los fluidos estudiados se pueden considerar como geles verdaderos ya que G' es constante en el rango de frecuencia evaluado y la diferencia entre G' y G'' está alrededor de un orden de magnitud. Es importante resaltar que los fluidos exhibieron un comportamiento como gel desde el inicio del barrido, es decir no fueron progresivos. Adicionalmente, varios autores han reportado que las soluciones acuosas de XGD no forman “true gels” a ninguna composición o temperatura (Bresolin et al., 1999; García et al., 2017). Sin embargo, García et al. (2017) utilizaron partículas de montmorillonita (bentonita) como agente de refuerzo en hidrogeles basados en XGD y los resultados exhibieron valores de G' significativamente mayores y estables, cuando la concentración de BT fue incrementada, dando lugar a la formación de geles verdaderos.

En la Figura 5.4 se comparan los resultados de los G^* obtenidos en el barrido de frecuencia para los fluidos 4R-CNF y 4XGD. Se observa nuevamente una mayor contribución de la componente elástica en G^* para el fluido 4R-CNF, dado que la componente viscosa es similar en ambos fluidos (ver Figura 5.3).

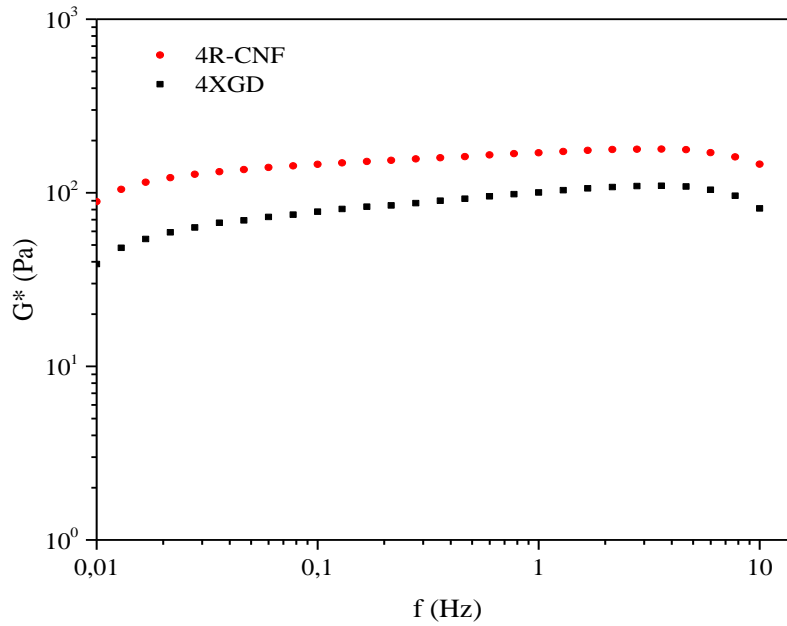


Figura 5.4. Espectro mecánico. Comparación del módulo complejo (G^*) para el fluido 4R-CNF y 4XGD.

5.5.1.3. Regla de Cox-Merz

En la Figura 5.5 se presentan los resultados obtenidos para la comparación de la viscosidad en corte rotacional (η) y en corte oscilatorio (η^*), utilizando la regla de Cox-Merz. Los resultados indican que los fluidos estudiados obedecen la regla de Cox-Merz, debido a la similitud en ambas viscosidades. En el caso del fluido 4R-CNF el solapamiento es total, mientras que en el fluido 4XGD se observa un pequeño desfasaje pero que puede deberse sólo a variaciones experimentales. De esta forma es posible analizar el comportamiento del material en flujo a bajas velocidades de deformación.

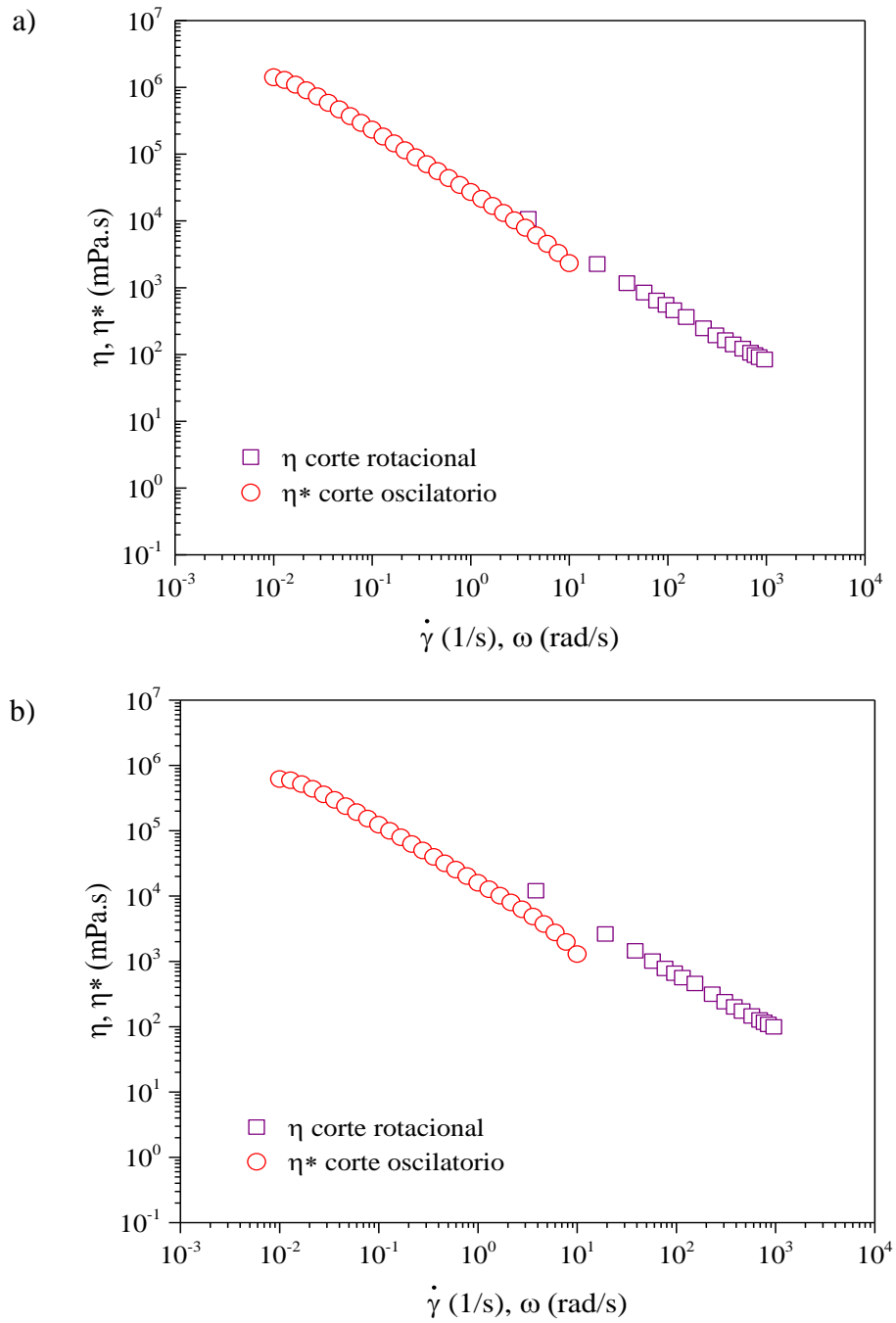


Figura 5.5. Comparación entre la viscosidad en corte rotacional y en corte oscilatorio (Regla de Cox-Merz) para los fluidos estudiados: a) 4R-CNF, y b) 4XGD.

5.5.1.4. Barrido de tiempo

En la Figura 5.6 se muestra la variación de G' y G'' en función del tiempo para los fluidos 4R-CNF y 4XGD. Los resultados indican valores de $G' > G''$ para ambos fluidos, presentándose nuevamente un comportamiento más elástico que viscoso. Los fluidos estudiados exhibieron una estructura de gel con formación estable a un tiempo mayor de 600 s (máximo valor de G'), y a una frecuencia de oscilación de 1,00 Hz. Dicho tiempo estimado está en concordancia con lo estudiado por Bui et al. (2012) donde la estabilidad estructural alcanzada está relacionada con el valor constante de G' . Por otro lado, se puede observar el incremento de la viscosidad compleja en el tiempo que puede ser atribuido a la mayor estructuración e interacción de los aditivos presente en los WBMs. Cabe resaltar que las variaciones de G' y G'' para ambos fluidos siguen una tendencia similar y se conservan en el intervalo de tiempo evaluado.

En general mayores parámetros viscoelásticos (G' , η^*) fueron exhibidos por el fluido 4R-CNF, lo que sugiere que algunas interacciones electrostáticas entre la BT, R-CNF y la PAC son más favorables. Además, comparando los dos fluidos se presenta una mayor diferencia en los valores de la componente elástica que de la viscosa.

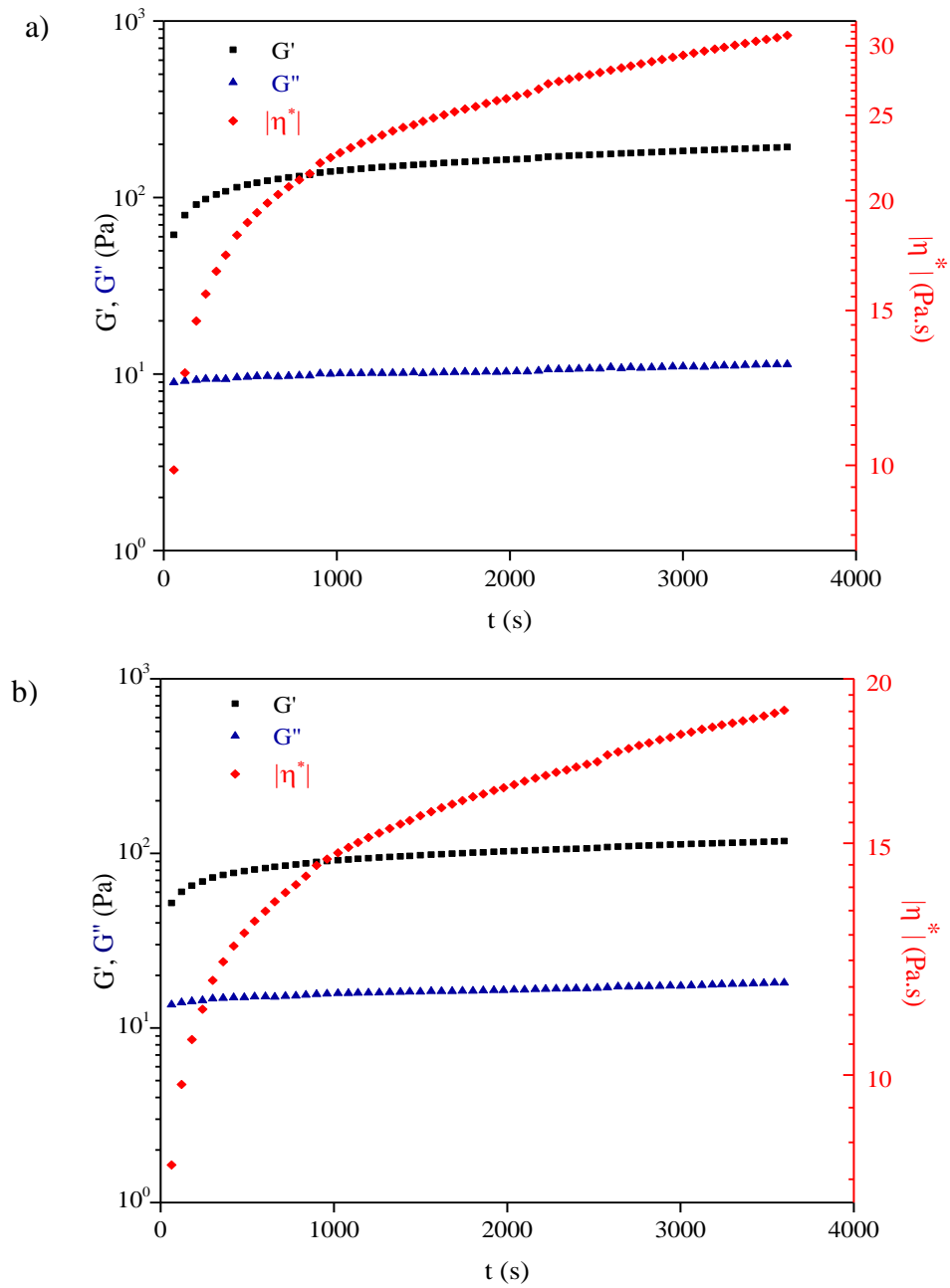


Figura 5.6. Barrido de tiempo: a) Fluido 4R-CNF, y b) Fluido 4XGD.

Bajo condiciones cuasiestáticas las propiedades viscoelásticas de los fluidos son dominantes, lo cual es deseado para la estabilidad de los fluidos y para la contribución en la suspensión y el transporte de los recortes a medida que transcurre la perforación (Bui et al., 2012).

5.5.1.5. Barrido de temperatura

Para garantizar que la deformación utilizada en los estudios previos no se modifica con el incremento de la temperatura, se realizó un barrido de deformación a una temperatura constante de 80 °C como se muestra en la Figura 5.7. Los resultados indican que la deformación ($\gamma = 0,02$) está nuevamente en el rango de viscoelasticidad lineal. Por lo tanto, los barridos de temperatura se realizaron a esta deformación. Cabe resaltar el efecto de la temperatura en el comportamiento viscoelástico de los fluidos. Comparando los resultados del barrido de deformación a 25 °C (Figura 5.1) y a 80 °C (Figura 5.7), se observa un cambio significativo en G' , G'' y G^* con la temperatura, más notable para el fluido 4XGD. Así, G' pasa de un valor inicial aproximadamente de 41 Pa a 852 Pa y G'' de 22 Pa a 100 Pa.

La comparación de los G^* obtenidos con el barrido de temperatura para los fluidos 4R-CNF y 4XGD se presenta en la Figura 5.8. Se observa una mayor contribución de la componente elástica y viscosa en G^* para el fluido 4XGD. Como se apreció en la Figura 5.7, el fluido 4XGD exhibió mayor G' y G'' . Además, se observa una pérdida más temprana de la LVER para el fluido 4R-CNF.

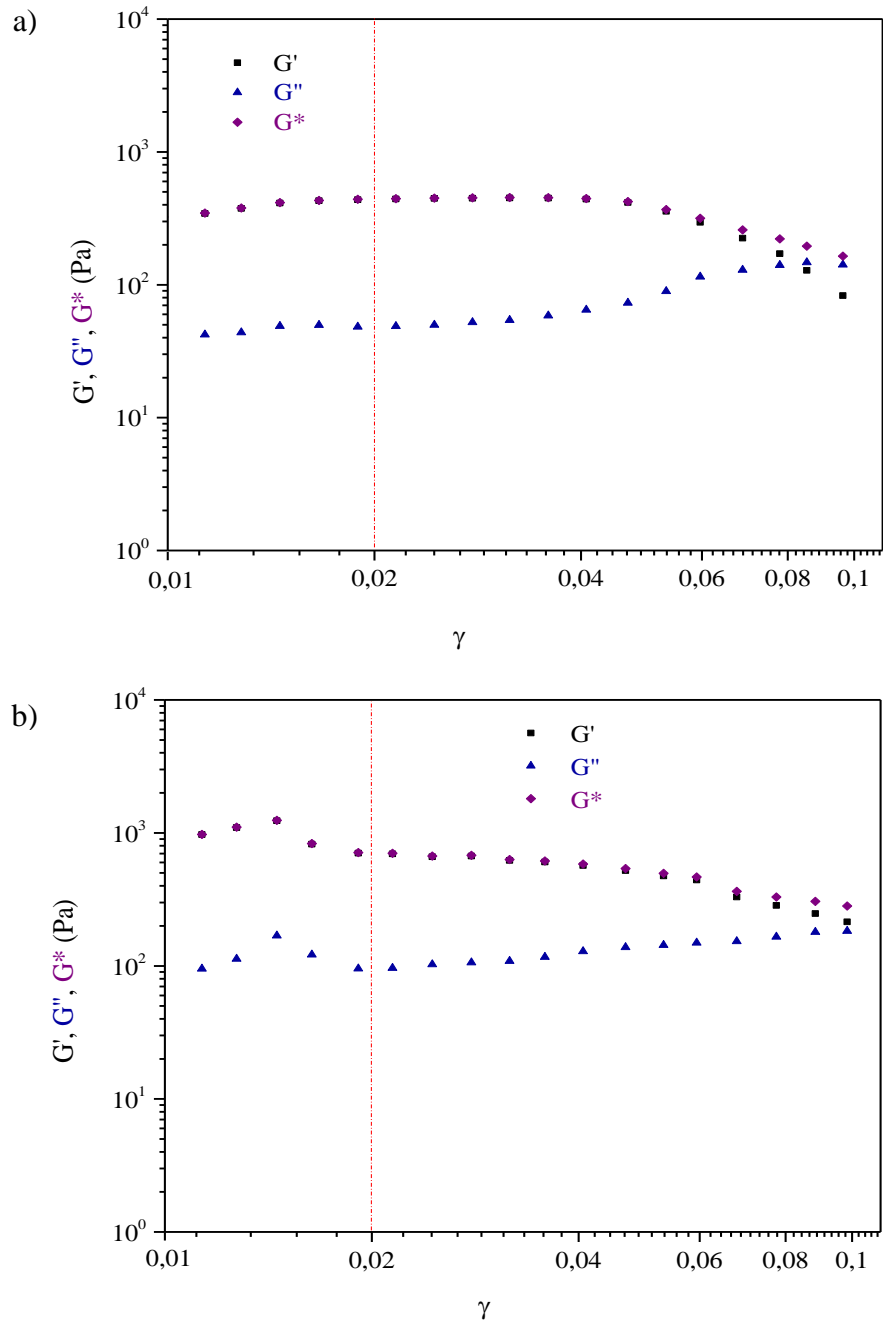


Figura 5.7. Barrido de deformación a 80 °C: a) Fluido 4R-CNF, y b) Fluido 4XGD.

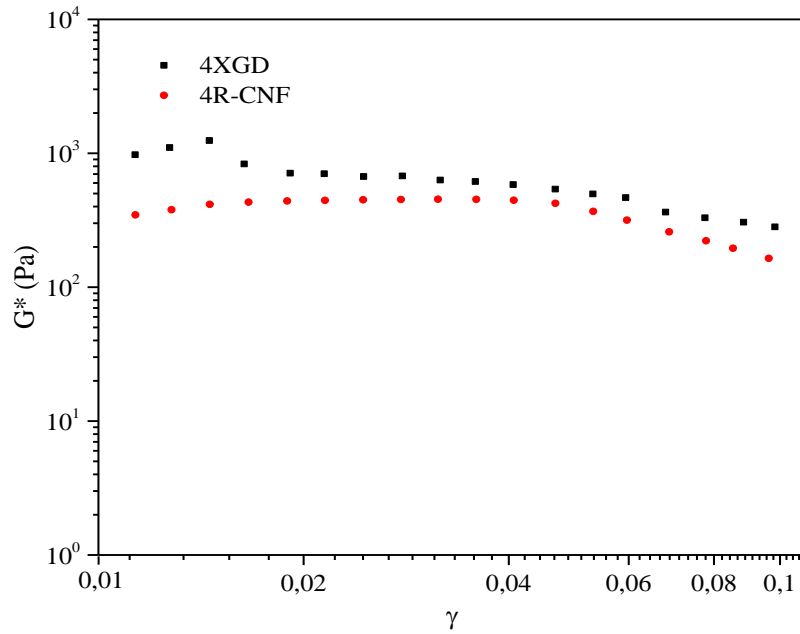


Figura 5.8. Barrido de deformación a 80 °C. Comparación del módulo complejo (G^*) para el fluido 4R-CNF y 4XGD.

La Figura 5.9 muestra la variación de los módulos elástico y viscoso, y la viscosidad compleja con la temperatura. Se observa en ambos fluidos que $G' > G''$ indicando un mayor comportamiento elástico, más notable para 4R-CNF. Dicho fluido presenta un incremento lineal de G' y η^* hasta los 56 °C aproximadamente, luego en el intervalo 56-80 °C se observa otro incremento lineal en dichos parámetros. Por otro lado, G'' exhibe un valor constante hasta los 40 °C, y luego un incremento lineal hasta los 80 °C [Figura 5.9 a)]. El aumento en G' desde los 10 °C hasta los 40 °C, puede indicar la formación de una estructura más rígida en el fluido, ya que G'' se mantuvo constante. A partir de los 56 °C ambos módulos se incrementan con la temperatura presentando una tendencia similar. El fluido 4XGD presenta un incremento lineal de G' y η^* hasta los 48 °C aproximadamente, luego en el intervalo 48-80 °C se observa otro incremento lineal con mayor pendiente que el exhibido por el fluido 4R-CNF. Por otro lado, G'' exhibe un valor aproximadamente constante hasta los 45 °C, y luego un incremento lineal más pronunciado hasta los 80 °C [Figura 5.9 b)]. A partir de los 48 °C ambos módulos se incrementan significativamente con la temperatura. Comparando los módulos de ambos fluidos, se observa que $G'_{4R-CNF} > G'_{4XGD}$ y $G''_{4R-CNF} < G''_{4XGD}$. Sin embargo, existe una mayor diferencia entre los valores del módulo elástico que en los del módulo viscoso.

Además, se observa un incremento de la viscosidad compleja con la temperatura, dando lugar a que los fluidos puedan exhibir un mayor grado de gelificación debido al efecto de la temperatura en los diferentes aditivos.

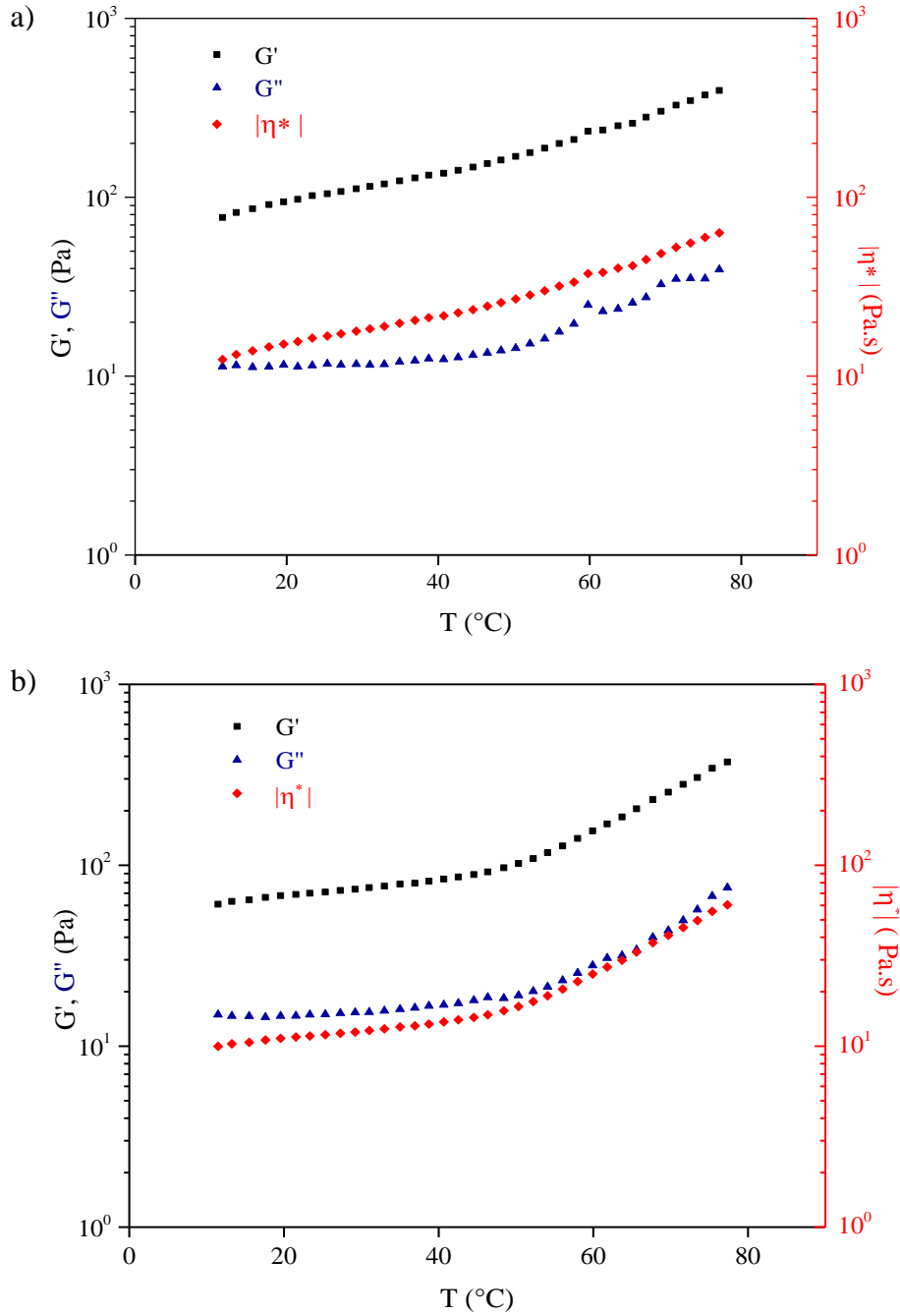


Figura 5.9. Barrido de temperatura: a) Fluido 4R-CNF, y b) Fluido 4XGD.

Es importante resaltar que en el barrido de deformación a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, los módulos G' , G'' y G^* en el fluido 4XGD exhibieron incrementos significativos. No obstante, en los barridos de temperatura realizados, los módulos del fluido 4R-CNF son mayores respecto a los del fluido 4XGD.

Con el fin de tener un mayor entendimiento del comportamiento de los fluidos en función de la temperatura se realizaron barridos para una suspensión acuosa del aditivo XGD, y los fluidos estudiados, pero sin contener la PAC, utilizando las mismas composiciones. Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 5.10, 5.11 y 5.12.

En la Figura 5.10 se presentan los resultados del barrido de temperatura para la suspensión acuosa de XGD (0,5% m/m). Se observan tendencias similares en los valores de G' , G'' , y η^* aproximadamente constantes en el intervalo de 10-55 °C, seguido de un incremento abrupto hasta los 80 °C. Este incremento puede estar relacionado a los cambios conformacionales de la estructura de doble hélice de la XGD a una temperatura mayor a los 55 °C (Brunchi et al., 2016).

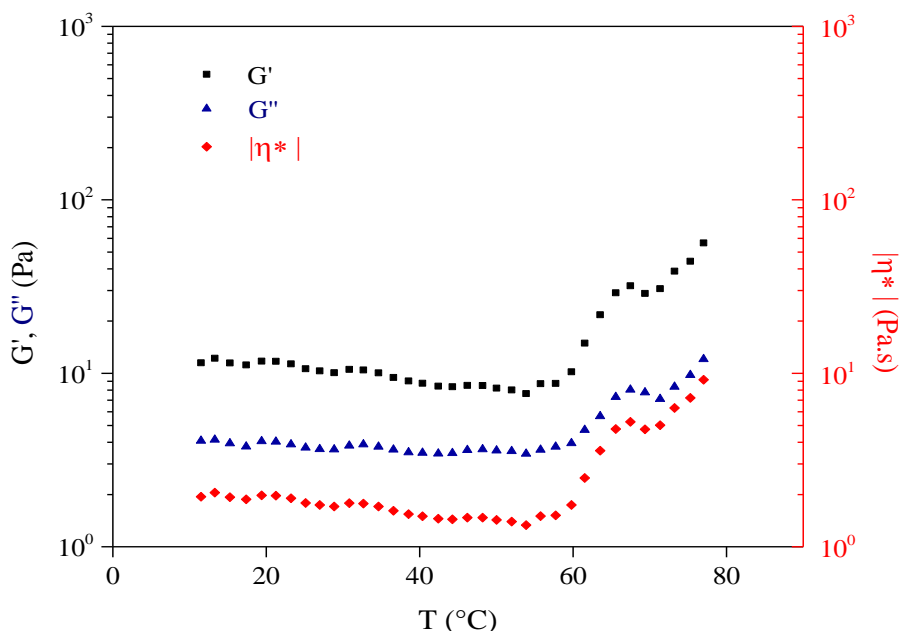


Figura 5.10. Barrido de temperatura para la suspensión acuosa de XGD ($C_{XGD} = 0,5\%$ m/m).

La Figura 5.11 presenta los resultados para el fluido 4R-CNF sin PAC. Se observa un comportamiento similar para G' , G'' y η^* al correspondiente al fluido 4R-CNF conteniendo todos los aditivos (BT, R-CNF, PAC) [Figura 5.9 a)], pero con una disminución en ambos módulos y en la viscosidad compleja. Lo anterior indica el efecto de la PAC en las propiedades viscoelásticas de los WBM.

En la Figura 5.12 se muestran los resultados del barrido de temperatura para el fluido 4XGD sin PAC con una composición de BT y XGD de 4,5% m/m y 0,5% m/m, respectivamente. Los resultados indican una tendencia similar en los módulos y la viscosidad compleja a los resultados observados en la Figura 5.9 b). Sin embargo, el efecto a una temperatura de 48 °C es menos pronunciado, indicando que la presencia de PAC en el WBM remarca el efecto en dicha temperatura.

Como se discutió, la presencia del polímero PAC contribuye en el incremento de las propiedades viscoelásticas de los WBM. Sin embargo, el fluido con BT y R-CNF, exhibe levemente mayores valores de G' y η^* que el fluido con BT y XGD. Por lo tanto, existe una mayor interacción entre la BT y R-CNF que puede ser atribuida a la funcionalización de la R-CNF.

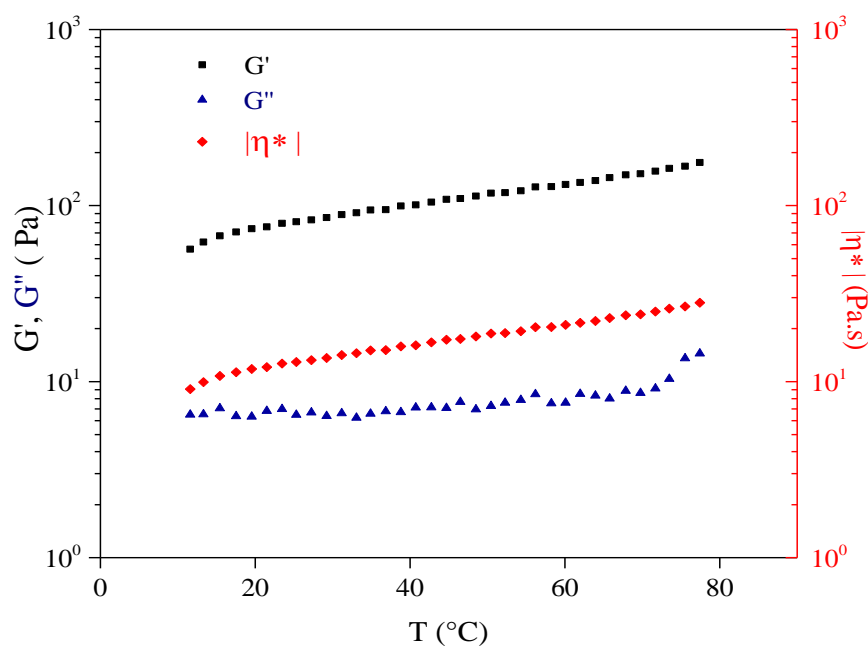


Figura 5.11. Barrido de temperatura para el fluido 4R-CNF sin PAC (C_{BT} = 4,5% m/m; C_{R-CNF} = 0,5% m/m).

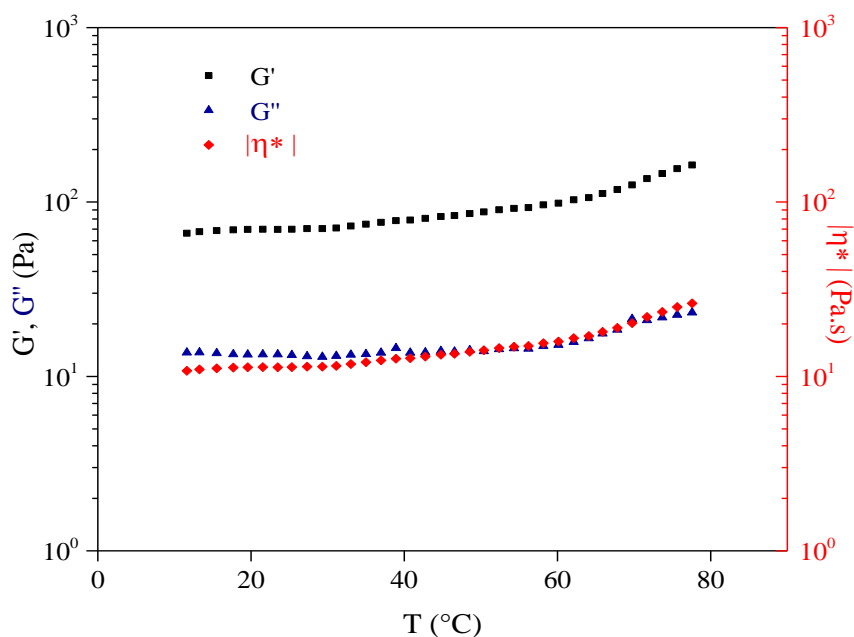


Figura 5.12. Barrido de temperatura para el fluido 4XGD sin PAC ($C_{BT} = 4,5 \text{ \% m/m}$; $C_{XGD} = 0,5 \text{ \% m/m}$).

Finalmente, es importante aclarar que no se realizaron barridos de temperatura para las suspensiones de los aditivos individuales PAC, BT y R-CNF ya que, a las concentraciones utilizadas en el WBM, se forman suspensiones muy diluidas, generando torques por debajo del límite de detección del reómetro.

Respecto de los resultados obtenidos con los barridos de temperatura en comparación con los reportados, se ha notado que en la literatura existen discrepancias en relación al efecto de la temperatura sobre las propiedades reológicas de suspensiones acuosas de XGD. En concordancia con los resultados previamente discutidos, Brunchi et al. (2016), al evaluar suspensiones acuosas de XGD en condiciones diluidas, encontraron que la viscosidad se incrementa a una temperatura mayor de $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Dichos autores atribuyen este comportamiento a la transición conformacional de las cadenas de la XGD desde un estado rígido (con baja viscosidad en medio acuoso) a una conformación más flexible (con una mayor viscosidad). Esta temperatura de transición depende de la concentración del polímero, el pH del medio y la presencia de sales. Sin embargo, otros autores han reportado que dicha viscosidad disminuye con incrementos en la temperatura (García et al., 2000; Choppe et al., 2010; Dhiaa, 2012), que la XGD no forma “true gels” sobre sí mismo a determinadas condiciones de temperatura y composición (Bresolin et al., 1999; Iijima et al., 2007), y que G^* disminuye con el incremento de la temperatura (Copetti et al., 1997).

Por otra parte, la BT es una arcilla del grupo de las esmectitas, ampliamente usada en la industria y en los WBMs debido a su alta capacidad de hinchamiento, su capacidad de adsorción de grandes cantidades de polímero sobre su superficie, y por la formación de estructura de gel con altas características de rendimiento y propiedades viscoelásticas a bajas concentraciones (Luckam y Rossi, 1999). Se ha reportado que en suspensión acuosa presenta inestabilidad bajo condiciones de alta temperatura y presión. Según varios estudios alrededor de los 120 °C y en condiciones de alta salinidad, los sistemas coloidales compuestos con BT comienzan a densificarse considerablemente, pero el mecanismo de acción aún no está completamente dilucidado (Luckham y Rossi, 1999; Kelessidis et al., 2007a, Kelessidis et al., 2007b). Para evitar este tipo de comportamiento se han agregado polielectrolitos aniónicos, polímeros sintéticos, y polímeros naturales tales como el almidón, la celulosa y los polisacáridos, enlazándose en la superficie de la BT, a fin de impedir la aglomeración de las partículas y mantener la estabilidad de la suspensión (Kelessidis et al., 2007a, Ahmad et al., 2018; Shaikh et al., 2018). Cuando estos polímeros son adicionados a la dispersión de arcillas, las cadenas poliméricas son adsorbidas sobre la superficie de las laminillas de BT (Rossi et al., 1997). Dicha interacción entre la BT y los polímeros depende de la estructura química del polímero, la distribución de cargas superficiales, el pH y la fuerza iónica del medio (Benna et al., 1999; Choo y Bai, 2015; Ahmad et al., 2018).

En relación al empleo de BT como aditivo en WBMs, a bajo contenido de sólidos (4,00-5,00% m/m), la BT forma una estructura de gel que es necesaria para el transporte de los recortes en la operación de perforación. Hiller (1963) estudió el efecto de la temperatura y presión en suspensiones de BT a temperaturas cercanas a los 160 °C y presiones de 700 bar. Estos autores reportaron incrementos en la viscosidad plástica y la tensión de cedencia con el incremento de la temperatura y de la presión. Annis (1967) estudió el efecto de la temperatura en suspensiones de BT y concluyó que la exposición a altas temperaturas por largos periodos de tiempo puede ocasionar suspensiones de BT más dispersas, incrementando el número de laminillas individuales en la suspensión y por lo tanto incremento en la viscosidad a bajas velocidades de deformación. Adicionalmente encontró que el agregado de NaCl en la suspensión a 100 °C, flocula severamente la muestra.

Por el contrario, Alderman et al. (1988) investigó el efecto de la temperatura y la presión a 150 °C y 1000 bar, reportando la disminución de la viscosidad con el incremento de la temperatura, y un incremento con la presión.

5.6. Conclusiones

Los WBM's estudiados (4XGD y 4-RCNF) exhibieron comportamiento viscoelástico, más notable para el fluido conteniendo R-CNF. Dicho comportamiento puede estar atribuido a las diferencias estructurales, morfológicas, superficiales y de composición química entre la R-CNF y la XGD. La R-CNF posee alta carga superficial ($-101 \mu\text{eq/g}$), y está funcionalizada con grupos carboxilo que pueden favorecer las interacciones superficiales con la BT y la PAC, principalmente enlaces puente de hidrógeno entre ella misma y con los demás aditivos. Por otro lado, se conoce que la R-CNF tiene alta capacidad de formación de geles lo que puede contribuir a un aumento en las propiedades estructurales de los WBM's.

Los barridos de frecuencia obtenidos para los WBM's estudiados, mostraron valores de los módulos elásticos (G') superiores a los módulos viscosos (G'') y estables en todo el rango de frecuencia evaluado. Este comportamiento es característico de estructuras tipo gel fuerte. Adicionalmente, la formación de geles estables contribuye a la estabilidad coloidal de las partículas de los WBM's, evitando la sedimentación de las mismas.

Los fluidos estudiados obedecen la regla de Cox-Merz. Las viscosidades obtenidas mediante corte rotacional son similares a las obtenidas con corte oscilatorio.

Los resultados obtenidos del barrido de tiempo, presentaron cinéticas de formación de estructuras de gel similares para ambos fluidos. El desarrollo de la estructura de gel formada fue progresivo hasta los 600 s, luego los fluidos se estabilizaron hasta alcanzar los 3600 s. Por otra parte, el desarrollo de la estructura de gel fue más significativo para el fluido 4R-CNF.

Se realizaron estudios más detallados para tener un mejor entendimiento del efecto de la temperatura en los WBM's, para ello se prepararon los fluidos pero sin contener la PAC. Por otro lado, se preparó una solución acuosa de XGD. Los resultados obtenidos indicaron el efecto de la temperatura en el polímero XGD a una temperatura de 48°C , lo que atribuyó un comportamiento significativo en el fluido 4XGD a esa temperatura. Además, se observó una disminución en G' , G'' y η^* por la ausencia de la PAC.

Los resultados obtenidos con los barridos de temperatura indicaron un efecto significativo de la temperatura en las propiedades viscoelásticas. El fluido 4XGD presentó un mayor efecto en G' , G'' y η^* a partir de los 48°C , atribuido al comportamiento del polímero XGD con la temperatura.

Capítulo 6

Conclusiones y Perspectivas Futuras

En esta Tesis se avanzó en el diseño de nuevos WBM para formaciones “*shale*” de Argentina. En particular, se estudió el reemplazo de un aditivo comúnmente utilizado por otros provenientes de fuentes renovables que presentan ventajas económicas, ambientales y de performance. El objetivo principal fue implementar estrategias más benignas al medio ambiente para la extracción de hidrocarburos provenientes de reservorios no convencionales.

Se diseñó un WBM que presentó características reológicas similares a los OBM utilizados en las formaciones “*shale*” de Argentina. Para el diseño se tuvieron en cuenta los requerimientos industriales, en términos de la viscosidad plástica, el volumen de filtrado, el espesor de la torta de filtrado, y la permeabilidad, entre otras propiedades. El diseño se basó en los manuales ofrecidos por la industria del petróleo y en los aditivos comúnmente utilizados tales como, agentes de control de filtrado, viscosificantes, densificantes, lubricantes, encapsulantes, inhibidores, y simuladores de recortes o “cuttings”. La preparación y el orden de adición de los aditivos se realizaron de acuerdo a los estándares de la norma API (American Petroleum Institute) para WBM.

Sobre la base del WBM diseñado (Fluido base) se estudió el efecto de la concentración de dos polímeros comerciales, PAC y XGD sobre las principales propiedades funcionales de los fluidos, tales como propiedades reológicas y de filtrado, estabilidad térmica y características estructurales. Los resultados obtenidos correspondientes al análisis reológico mostraron un comportamiento pseudoplástico de los fluidos en todo el rango de velocidad de deformación evaluado. La caracterización estructural de los WBM indicó un efecto viscosificante de los polímeros asociado a la aglomeración de partículas para los fluidos conteniendo XGD y PAC, siendo más notable

para el fluido conteniendo el doble de concentración de XGD. Al evaluar el efecto de la concentración de los polímeros en los WBM y sus propiedades luego del envejecimiento se pudo obtener una composición de polímeros óptima para el WBM ($C_{PAC} = 8,00$ g/L y $C_{XGD} = 3,00$ g/L), que asegura propiedades muy similares al OBM. Por otra parte, el modelo reológico de Carreau permitió caracterizar el fluido en un rango de velocidad de deformación relativamente intermedio-alto, ya que los valores obtenidos a bajas velocidades de deformación fueron poco precisos debido a las limitaciones del equipo utilizado.

Se estudió el posible reemplazo total o parcial de la XGD por dos tipos de nanofibras de celulosa, la primera obtenida a partir de un tratamiento de una pulpa *Kraft de Abedul* blanqueada y no secada (B-CNF) y la segunda a partir de una pulpa de *Eucalyptus Globulus* no blanqueada (L-CNF). Primero se realizó la caracterización de las CNFs y luego se estudió el efecto de las CNFs sobre las propiedades reológicas y de filtración, estructurales, y térmicas de WBMs. Para ello se estudiaron diferentes sistemas **S-BCNF** (BT / B-CNF / PAC / H₂O), **S-LCNF** (BT / L-CNF / PAC / H₂O), y **S-XGD** (BT / XGD / PAC / H₂O) considerando diferentes concentraciones de CNFs (B-CNF, L-CNF), XGD, BT y PAC. Además, se presentaron estudios específicos sobre WBMs para “shale” de Argentina formulados con todos los aditivos. Los resultados de la caracterización de las CNFs indicaron mayor densidad de carga, potencial Z y estabilidad térmica para la L-CNF. En la caracterización morfológica de las CNFs se observó que la nanocelulosa que contiene lignina muestra en su estructura un mayor grado de fibrilación en comparación con B-CNF. Además, las muestras presentaron aglomerados entre una escala nanométrica y micrométrica. Por otro lado, el diámetro promedio para la muestra de L-CNF fue menor, lo que implicó una reducción en el diámetro debido a la presencia de lignina y hemicelulosas. También la rugosidad se consideró como indicador del diámetro de las fibrillas, así la menor rugosidad de la L-CNF confirmó el menor diámetro de las fibrillas. Con respecto a los estudios reológicos para las suspensiones acuosas de CNFs, se obtuvieron viscosidades menores para la L-CNF atribuido a su mayor carga superficial. En relación al efecto de las CNFs sobre la performance de los WBMs correspondientes a los sistemas estudiados conteniendo B-CNF y L-CNF (**S-BCNF** y **S-LCNF**) y a su caracterización previa, se concluyó que la B-CNF puede emplearse como aditivo viscosificante para el diseño de WBMs, mientras que L-CNF contribuye principalmente en el mejoramiento de las propiedades de filtración. El sistema

conteniendo L-CNF (**S-LCNF**) presentó propiedades de filtración muy similares a las del sistema conteniendo XGD (**S-XGD**). Sin embargo, las propiedades reológicas pueden igualarse variando la concentración de L-CNF, aditivo que además presenta un atractivo económico. Por otro parte, duplicando la concentración de L-CNF en los WBMs específicos para “*shale*” de Argentina se obtuvieron propiedades similares al fluido base inicialmente diseñado.

En vista que las diferencias en la estructura, dimensión, forma, características superficiales, comportamiento reológico y contenido de lignina entre B-CNF y L-CNF produjeron diferentes efectos sobre las propiedades reológicas y de filtración de los WBMs, se investigó el posible reemplazo parcial o total de la XGD utilizando otro tipo de nanocelulosa (R-CNF) siguiendo una metodología similar a la previamente descripta. La R-CNF evaluada fue obtenida del remanente de la producción de CNC, mediante tratamiento mecánico. Se estudió el sistema **S-RCNF** (BT / R-CNF / PAC / H₂O) considerando diferentes composiciones de R-CNF, BT y PAC. La caracterización de la R-CNF indicó una densidad de carga mayor (-101 µeq/g), menor tamaño de partícula (relación de aspecto) y similar temperatura de degradación térmica con respecto a la B-CNF y L-CNF, previamente estudiadas. También se observaron menores viscosidades para la R-CNF en suspensión acuosa asociadas a la mayor carga superficial y a la relación de aspecto, además de tener una funcionalización debido a su tratamiento de obtención. En relación al efecto de la R-CNF sobre las propiedades reológicas y de filtración de los WBMs correspondientes al sistema **S-RCNF** (BT / R-CNF / PAC / H₂O) se pudo observar que los WBMs conteniendo las mayores concentraciones de R-CNF exhibieron levemente mayores viscosidades y menores volúmenes de filtración que los WBMs conteniendo B-CNF y L-CNF. Dicho resultado permitió concluir sobre la influencia de las diferentes características de las CNFs tales como el tamaño, la carga superficial, y su modificación química. Por otra parte, los ensayos mediante QCM-D permitieron analizar preliminarmente las interacciones superficiales entre la BT y la R-CNF, y entre la PAC y la R-CNF. Los resultados obtenidos mostraron una mayor interacción entre la PAC y la R-CNF que fue visualizada por los cambios de frecuencia en la QCM-D. Dicho comportamiento puede estar relacionado a la mayor afinidad entre los aditivos orgánicos (R-CNF y PAC), generando un efecto sinérgico entre ellos. Sin embargo, para tener un mayor entendimiento de las interacciones entre los aditivos estudiados es necesario realizar un estudio detallado a diferentes concentraciones.

Finalmente, luego de estudiar los diferentes sistemas, los resultados indicaron que la utilización de las CNFs como aditivos en WBMs puede considerarse como una alternativa prometedora para el diseño eficiente de WBMs en términos económicos ambientales y de performance. En principio, de todos los reemplazos evaluados, la L-CNF presentó mayores ventajas económicas y ambientales. Sin embargo, la R-CNF también puede postularse, aunque se necesitan futuros estudios económicos que permitan determinar el costo de producción de la R-CNF y las cantidades disponibles.

Debido a que algunas de las funciones de los WBMs están relacionadas con la viscoelasticidad, se determinó el comportamiento viscoelástico de los fluidos, mediante la utilización de técnicas reométricas dinámicas. Los barridos de deformación permitieron determinar la región viscoelástica lineal (LVER) en la cual las propiedades viscoelásticas de los WBMs son independientes de la deformación aplicada, indicando que el módulo complejo (G^*) para los fluidos estudiados fue constante en el rango de deformación evaluado, garantizando una LVER. Los barridos de frecuencia obtenidos para los WBMs estudiados, mostraron valores de los módulos elásticos (G') superiores a los módulos viscosos (G'') y estables en todo el rango de frecuencia evaluado. Este comportamiento es característico de estructuras tipo gel fuerte. Además, la formación de geles estables contribuyó a la estabilidad coloidal de las partículas de los WBMs, evitando la sedimentación de las mismas. Los barridos de tiempo indicaron valores de $G' > G''$ y el desarrollo de estructuras de gel estables a partir de los 600 s. Los barridos de temperatura mostraron un efecto muy significativo de la temperatura en las propiedades viscoelásticas de los WBMs estudiados. Dichos comportamientos fueron aleatorios y difíciles de elucidar. Sin embargo, se pudo concluir que el efecto de la temperatura de los aditivos individuales, tuvo efectos significativos en el WBM. Por otra parte, los fluidos obedecieron la regla de Cox-Merz, se obtuvieron viscosidades complejas y aparentes muy similares lo que permitió evaluar el comportamiento reológico del fluido en un amplio rango de velocidad de deformación, que fue limitante en los estudios reológicos realizados en los capítulos previos.

Como perspectivas futuras se propone la realización de una evaluación tecno-económica para la producción de nanofibrillas de celulosa (CNFs) en Argentina. Además, enfatizar en el estudio de la fisicoquímica de los WBMs, especialmente en términos de las estructuras y de las interacciones de sus componentes entre sí y con la

formación, a fin de sistematizar procedimientos de optimización de las propiedades de interés (reológicas, de filtración, térmicas, entre otras).

Finalmente, esta metodología desarrollada puede extenderse a la aplicación de otros aditivos poliméricos, tanto provenientes de fuentes renovables como sintéticos. Los primeros apuntan a diseñar fluidos con ventajas económicas y ambientales, mientras que el uso de nuevos polímeros sintéticos pretende obtener un mejor control de propiedades, principalmente en la performance de los fluidos bajo condiciones de alta temperatura y alta presión. Los desarrollos propuestos incluirían síntesis y/o aislación y caracterización de aditivos, evaluación de las propiedades (reológicas, filtración, térmicas y estructurales) de los WBMs, estudio de las interacciones entre los diferentes aditivos y con la formación “*shale*”, y su respectiva evaluación económica.

Abreviaturas

A	Fluido con igual concentración del fluido base, pero conteniendo L-CNF en lugar de XGD.
A'	Fluido con igual concentración del fluido base, pero conteniendo R-CNF en lugar de XGD.
ADN	Ácido desoxirribonucleico
AFM	Microscopía de fuerza atómica
API	American petroleum institute
AT	Corte AT del cristal de cuarzo (35 ° de inclinación con respecto al plano AZ)
B	Fluido con el doble de la concentración de L-CNF
B'	Fluido con el doble de concentración de R-CNF
B-CNF	Nanofibrillas de celulosa totalmente blanqueadas
BNC	Nanocelulosa bacteriana
BT	Bentonita
BTU	British thermal unit
C	Fluido con el triple de la concentración de L-CNF
C'	Fluido con el triple de la concentración de R-CNF
Ca(OH) ₂	Hidróxido de calcio
CaCl ₂	Cloruro de Calcio
CaCO ₃	Calcita o carbonato de calcio
CaMg(CO ₃) ₂	Dolomita
CaTiO ₃	Titanato de Calcio
CH ₄	Metano

CM	Carboximetilo
CMC	Carboximetilcelulosa
CNC	Nanocristales de celulosa
CNF	Nanofibrillas de celulosa
CO ₂	Dióxido de Carbono
C _{PAC}	Concentración de PAC
C _{XGD}	Concentración de XGD
D	Factor de disipación
DRX	Difracción de rayos X
DTA	Primera derivada del análisis termogravimétrico (TGA)
ECD	Densidad circulante equivalente
EIA	Energy information administration
Fe ₂ O ₃	Hematita
Fe ₃ O ₄	Magnetita
FeCO ₃	Siderita
FeTiO ₃	Ilmenita
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
G'	Módulo de almacenamiento o módulo elástico (Pa)
G''	Módulo de pérdida o módulo viscoso (Pa)
G*	Módulo complejo o dinámico (Pa)
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HEC	Hidroxietilcelulosa
HE	Hidroxietilo
HP	Hidroxipropilo
HTHP	Condiciones de los fluidos a alta temperatura y alta presión

KCl	Cloruro de potasio
KOH	Hidróxido de potasio
L-CNF	Nanofibrillas de celulosa conteniendo lignina
MFC	Celulosa microfibrilar
Mg(OH) ₂	Hidróxido de magnesio
MgCl ₂	Cloruro de magnesio
MnO ₂	Óxido de manganeso
Mn ₃ O ₄	Tetraóxido de manganeso
\bar{M}_n	Peso molecular medio en número del polímero (g/mol)
\bar{M}_w	Peso molecular medio en masa del polímero (g/mol)
N ₂	Nitrógeno gaseoso
Na ₂ SO ₃	Sulfito de sodio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sodio
NaCl	Cloruro de sodio
NADF	Fluido de perforación no acuoso
NaHCO ₃	Bicarbonato de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
OBM	Fluido de perforación en base aceite
OECD	Organization for economic cooperation and development
PEI	Polietilenimina
PAC	Celulosa polianiónica
PAM	Poliacrilamida
PBI	Producto interno bruto
PbS	Galena
pDADMAC	Policloruro de dialildimetilamonio

PHPA	Poliacrilamida parcialmente hidrolizada
pK_a	Fuerza de disociación
PVA	Polivinilacrilato
QCM-D	Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring
R^2	Coeficiente de correlación
R-CNF	Nanofibrillas de celulosa carboxiladas
LVER	Región viscoelástica lineal
S	Desviación estándar
S-BCNF	Sistema de fluidos conteniendo BT, B-CNF, PAC y H ₂ O
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaño
SEM	Microscopía electrónica de barrido
S-LCNF	Sistema de fluidos conteniendo BT, L-CNF, PAC y H ₂ O
S-RCNF	Sistema de fluidos conteniendo BT, R-CNF, PAC y H ₂ O
SrSO ₄	Celestita
S-XGD	Sistema de fluidos conteniendo BT, XGD, PAC y H ₂ O
T	Temperatura (° C)
TEMPO	2,2,6,6-Tetrametilpiperidina-1-oxilo
TGA	Análisis termogravimétrico
TiO ₂	Óxido de titanio
TVD	Profundidad vertical verdadera
WBM	Fluido de perforación en base agua
XGD	Goma xantana
ZrO ₂	Óxido de zirconio

Nomenclatura

A	Área de la sección transversal de la torta de filtrado (44,16 cm ²)
De	Número de Deborah
C	Constante de sensibilidad de masa de la ecuación de Sauerbrey
f	Frecuencia (Hz)
Kc	Permeabilidad (mD)
n	Índice de comportamiento de flujo
q	Velocidad de filtración (cm ³ /s)
t	Tiempo (s)
t_{exp}	Tiempo experimental
t_c	Espesor de la torta de filtrado (cm)
k	Índice de consistencia a bajas velocidades de deformación (mPa.s)

Letras Griegas

γ	Deformación
γ_o	Deformación inicial
$\dot{\gamma}$	Velocidad de deformación (1/s)
δ	Ángulo de fase
Δ_f	Cambio de frecuencia en la oscilación del cristal en la técnica QCM-D
Δ_m	Cambio en la masa adsorbida sobre el sensor QCM-D
ΔP	Diferencia de presión (6,80 atm)
η	Viscosidad en estado estacionario (mPa.s)

η_o	Viscosidad a velocidad de deformación cero (mPa.s)
η_{∞}	Viscosidad a velocidad de deformación infinita (mPa.s)
η^*	Viscosidad compleja o en corte oscilatorio (Pa.s)
λ	Tiempo de relajación
λ_c	Parámetro constante del modelo de Carreau con dimensión de tiempo
μ	Viscosidad del filtrado a 25 °C (1,00 cP)
τ	Tensión (Pa)
ω	Frecuencia angular (rad/seg)

Referencias

Abdo, J., Haneef, M.D., 2013. Clay nanoparticles modified drilling fluids for drilling of deep hydrocarbon wells. *Appl. Clay Sci.* 86, 76-82.

Abu-Jdayil, B., Ghannam, M., 2014. The modification of rheological properties of sodium bentonite-water dispersions with low viscosity CMC polymer effect. *Energy Sources A.* 36, 1037-1048.

Aftab, A., Ismail, A.R., Ibupoto, Z.H., Akeiber, H., Malghani, M.G.K., 2017. Nanoparticles based drilling muds a solution to drill elevated temperature wells: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76, 1301-1313.

Ahmad, H.M., Kamal, M.S., Al-Harhi, M.A., 2018. Rheological and filtration properties of clay-polymer systems: impact of polymer structure. *Appl. Clay Sci.* 160, 226-237.

Ahola, S., Myllytie, P., Österberg, M., Teerinen, T., Laine, J., 2008. Effect of polymer adsorption on cellulose nanofibril water binding capacity and aggregation. *BioResources.* 3 (4), 1315-1328.

Akhtarmanesh, S., Ameri Shahrabi, M.J., Atashnezhad, A., 2013. Improvement of wellbore stability in shale using nanoparticles. *J. Petrol. Sci. Eng.* 112, 290-295.

Alcázar, L.A., Cortés, I.R., 2018. Drilling fluids for deepwater fields: an overview. In recent insights in petroleum science and engineering. *InTech.*

Alderman, N.J., Gavignet, A.A., Guillot, D., Maitland, G.C., 1988. High temperature, high pressure rheology of oil based muds. Paper SPE 18035. In: Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Houston, TX, 2-5 October.

Alizadeh, S., Sabbaghi, S., Soleymani, M., 2015. Synthesis of alumina/polyacrylamide nanocomposite and its influence on viscosity of drilling fluid. *Int. J. Nano Dimens.* 6, 271-276.

Amarfio, E.M., Abdulkadir, M., 2016. Effect of Al₂O₃ nanoparticles on the rheological properties of water based mud. *Int. J. Sci. Eng. Appl.* 5, 7-11.

American Petroleum Institute, 2003. Recommended practice for field testing of water-based drilling fluids, 3rd ed; American Petroleum Institute: washington, DC, (November 1, 2003, 82 pages, ANSI/API 13B-1).

Anderson, S.R., Esposito, D., Gillette, W., Zhu, J.Y., Baxa, U., Mcneil, S.E., 2014. Enzymatic preparation of nanocrystalline and microcrystalline cellulose. *Tappi J.* 13, 35-41.

Andrini, L., Moreira Toja, R., Gauna, M.R., Conconi, M.S., Requejo, F.G., Rendtorff, N.M., 2017. Extended and local structural characterization of a natural and

800 °C fired Na-montmorillonite-Patagonian bentonite by XRD and Al/Si XANES. *Appl. Clay Sci.* 137, 233-240.

Annis, M.R., 1967. High temperature properties of water based drilling fluids. *J. Pet. Technol.* 21, 1074-1080.

Apaleke, A.S., Al-Majed, A.A., Hossain, M.E., 2012. Drilling fluid: state of the art and future trend. Paper SPE 149555. In: Presented at the SPE North Africa Technical Conference and Exhibition. Cairo, Egypt, 20-22 February.

ASME Shale Shaker Committee, 2011. Drilling fluids processing handbook. Elsevier.

Avella, M., De Vlieger, J.J., Errico, M.E., Fischer, S., Vacca, P., Volpe, M.G., 2005. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chem.* 93 (3), 467-474.

Ayers, R.C., Sauer, T.C., Anderson, R.W., 1985. The generic mud concept for NPDES permitting of offshore drilling discharges. *J. Petrol. Technol.* 37, 475-480.

Barnes, H.A., Hutton, J.F, Walters, K., 1993. An introduction to rheology, Elsevier Science Publisher, Third Impression, Netherland.

Barry, M.M., Jung, Y., Lee, J.K., Phuoc, T.X., Chyu, M.K., 2015. Fluid filtration and rheological properties of nanoparticle additive and intercalated clay hybrid bentonite drilling fluids. *J. Pet. Sci. Eng.* 127, 338-346.

Battista, O.A., 1950. Hydrolysis and crystallization of cellulose. *Ind. Eng. Chem.* 42 (3), 502-507.

Beart, R., 1845. Apparatus for boring in the earth and in stone. England Patent, 10, 258.

Belayneh, M., Aadnoy, B.S., 2016. Effect of nano-silicon dioxide (SiO₂) on polymer/salt treated bentonite drilling fluid systems. ASME-OMAE International conference. Busan, Korea, 19-24 June.

Benhamou, K., Dufresne, A., Magnin, A., Mortha, G., Kaddami, H., 2014. Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulose from palm tree by varying the TEMPO-Mediated oxidation time. *Carbohydr. Polym.* 99, 74-83.

Benna, M., Kbir-Ariguib, N., Magnin, A., Bergaya, F., 1999. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* 218, 442-455.

Bennett, R.B., 1984. New drilling fluid technology-mineral oil mud. *J. Petrol. Technol.* 975-981.

Benyounes, K., Mellak, A., Benchabane, A., 2010. The effect of carboxymethylcellulose and xanthan on the rheology of bentonite suspensions. *Energy Sources A.* 32, 1634-1643.

Berglin, M., Andersson, M., Sellborn, A., Elwing, H., 2004. The effect of substrate molecular mobility on surface induced immune complement activation and blood plasma coagulation. *Biomaterials*. 25 (19), 4581-4590.

Bertagnolli, C., Kleinübing, S.J., da Silva, M.G.C., 2011. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. *Appl. Clay Sci.* 53, 73-79.

Bian, H., Chen, L., Wang, R., Zhu, J., 2016. Green and low-cost production of thermally stable and carboxylated cellulose nanocrystals and nanofibrils using highly recyclable dicarboxylic acids. *J. Vis. Exp.* 119, 1-7.

Bian, H., Chen, L., Gleisner, R., Dai, H., Zhu, J.Y., 2017. Producing wood-based nanomaterials by rapid fractionation of wood at 80 °C using a recyclable acid hydrotrope. *Green Chem.* 19, 3370-3379.

Bouchut, P., Kensicher, Y., Rousset, J., 1992. Non-polluting dispersing agent for drilling fluids based on freshwater or salt water. US Patent 5,099,928.

Boyd, P.A., Whitfill, D.L., Carter, D.S., Allamon, J.P., 1985. New base oil used in low-toxicity oil muds. Paper SPE 12119. In: Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition held. San Francisco, CA, 5-7 October.

Braidot A.A.A., 2001. “Modelado de la transición sol-gel de biopolímeros a través de la viscoelasticidad lineal y la espectrometría mecánica. Maduración de soluciones de gelatina”, Tesis doctoral Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Litoral.

Brantly, J.E., 1961. In: Carter, D.V. (Ed.), History of petroleum engineering. Boyd printing Co., Dallas, 277-278.

Brantly, J.E., 1971. History of oil well drilling. Gulf Publishing Co, Houston, 3, 38-39.

Brebu, M., Vasile, C., 2010. Thermal degradation of lignin: a review. *Cellulose Chem. Technol.* 44, 353-363.

Bresolin, T.M.B., Milas, M., Rinaudo, M., Reicher, F., Ganter, J.L.M.S., 1999. Role of galactomannan composition on the binary gel formation with xanthan. *Int. J. Biol. Macromol.* 26, 225-231.

Bronstein, V., Caligari, R., Hernández, M., Hirschfeldt, M., Pigretti, E., Riavitz, L., Sarandón, R., Stinco, L., 2015. Recursos hidrocarburíferos no convencionales y el desarrollo energético de la Argentina: caracterización, oportunidades y desafíos, 1ª edición, Fundación YPF.

Brunchi, C.E., Bercea, M., Morariu, S., Dascalu, M., 2016. Some properties of xanthan gum in aqueous solutions: effect of temperature and pH. *J. Polym. Res.* 23, 123.

Bui, B., Saasen, A., Maxey, J., Ozbayoglu, M.E., Miska, S.Z., Yu, M., Takach, N.E., 2012. Viscoelastic properties of oil-based drilling fluids. *Annu. Trans. Nordic Rheol. Soc.* 20.

Burts Jr., B.D., 1992. Lost circulation material with rice fraction. US Patent 5,118,664.

Cabanillas, L., Gustavo, C., Lovecchio J.P., 2013. Hidrocarburos convencionales y no convencionales. Asociación Argentina de geólogos y geofísicos del petróleo.

Caenn, R., Chillingar, G.V., 1996. Drilling fluids: State of the art. *J. Pet. Sci. Eng.* 14, 221-230.

Caenn, R., Darley, H.C.H., Gray, G.R., 2011. Composition and properties of drilling and completion fluids, Sixth ed. Gulf Publ. Co., Houston, USA.

Caenn, R., Darley, H.C.H., Gray, G.R., 2017. Composition and properties of drilling and completion fluids, Seventh ed. Gulf Publ. Co., Houston, USA.

Cai, J., Chenevert, M.E., Sharma, M.M., Friedheim, J.E., 2012. Decreasing water invasion into atoka shale using nonmodified silica nanoparticles. Paper SPE 146979. In: Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Colorado, Denver, 30 October-2 November.

Capadona, J.R., Van Den Berg, O., Capadona, L.A., Schroeter, M., Rowan, S.J., Tyler, D.J., Weder, C., 2007. A versatile approach for the processing of polymer nanocomposites with self-assembled nanofibre templates. *Nat. Nanotechnol.* 2, 765-769.

Carico, R.D., Bagshaw, F.R., 1978. Description and use of polymers used in drilling, workovers, and completions. Paper SPE 7747. In: Presented at the SPE Production Technology Symposium. Hobbs, New México, 30-31 October.

Carvalho, R. De, Ferreira-Vidal, E.L., Rodrigues Borgues, M., 2015. Design of experiments to evaluate clay swelling inhibition by different combinations of organic compounds and inorganic salts for application in water base drilling fluids. *Appl. Clay Sci.* 106, 124-130.

Chapman, M.T., 1890. U.S. Patent Records, US Patent 443,069.

Cheng, Z.L., Xu, Q.H., Gao, Y., 2013. Research progress in nano-cellulose modification. *Adv. Mat. Res.* 627, 859-863.

Chen, L., Wang, Q., Hirth, K., Baez, C., Agarwal, U.P., Zhu, J.Y., 2015. Tailoring the yield and characteristics of wood cellulose nanocrystals (CNC) using concentrated acid hydrolysis. *Cellulose.* 22 (3), 1753-1762.

Chen, L., Zhu, J.Y., Baez, C., Kitin, P., Elder, T., 2016a. Highly thermal-stable and functional cellulose nanocrystals and nanofibrils produced using fully recyclable organic acids. *Green Chem.* 18, 3835-3843.

Chen, Q., Xu, S., Liu, Q., Masliyah, J., Xu, Z., 2016b. QCM-D study of nanoparticle interactions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 233, 94-114.

Cheraghian, G., Hemmati, M., Masihi, M., Bazgir, S., 2013. An experimental investigation of the enhanced oil recovery and improved performance of drilling fluids using titanium dioxide and fumed silica nanoparticles. *J. Nanostructure Chem.* 3, 78.

Choo, K.Y., Bai, K., 2015. Effects of bentonite concentration and solution pH on the rheological properties and long-term stabilities of bentonite suspensions. *Appl. Clay Sci.* 108, 182-190.

Choppe, E., Puaud, F., Nicolai, T., Benyahia, L., 2010. Rheology of xanthan solutions as a function of temperature, concentration and ionic strength. *Carbohydr. Polym.* 82, 1228-1235.

Clark, R., Scheurmann, R., Rath, H., van Laar, H., 1976. Polyacrylamide/potassium chloride mud for drilling water-sensitive shales. *J. Petro. Technol.* 719-727.

Copetti, G., Grassi, M., Lapasin, R., Priol, S., 1997. Synergistic gelation of xanthan gum with locust bean gum: a rheological investigation. *Glycoconj J.* 14, 951-961.

Crawshaw, J.P., Way, P.W., Thiercelin, M., 2002. A method of stabilizing a wellbore wall. GB Patent 2,363,810.

Darder, M., Colilla, M., Ruiz-Hitzky, E., 2003. Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. *Chem. Mater.* 15 (20), 3774-3780.

De Assis, C.A., Houtman, C., Phillips, R., Bilek, E.M., Rojas, O.J., Pal, L., Gonzalez, R., 2017. Conversion economics of forest biomaterials: risk and financial analysis of CNC manufacturing. *Biofuels. Bioprod. Biorefin.* 11 (4), 682-700.

De Assis, C.A., Iglesias, M.C., Bilodeau, M., Johnson, D., Phillips, R., Peresin, M.S., Gonzalez, R., 2018. Cellulose micro-and nanofibrils (CMNF) manufacturing-financial and risk assessment. *Biofuels. Bioprod. Biorefin.* 12 (2), 251-264.

De France, K.J., Hoare, T., Cranston, E.D., 2017. Review of hydrogels and aerogels containing nanocellulose. *Chem. Mater.* 29, 4609-4631.

Dhiaa, A.H., 2012. The temperature effect on the viscosity and density of xanthan gum solution. *Kufa Journal of Engineering.* 3, 17-30.

Dias, F.T.G., Souza, R.R., Lucas, E.F., 2015. Influence of modified starches composition on their performance as fluid loss additives in invert-emulsion drilling fluids. *Fuel.* 140, 711-716.

Diop, C.I.K., Tajvidi, M., Bilodeau, M.A., Bousfield, D.W., Hunt, J.F., 2017. Isolation of lignocellulose nanofibrils (LCNF) and application as adhesive replacement in wood composites: example of fiberboard. *Cellulose.* 24, 3037-3050.

Dixon, M.C., 2008. Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring: enabling real-time characterization of biological materials and their interactions. *J. Biomol. Tech.* 19 (3), 151.

Du, X., Zhang, Z., Liu, W., Deng, Y., 2017. Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices-a review. *Nano Energy*. 35, 299-320.

Dufresne, A., 2017. Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.

Duhon, J.J.S., 1998. Olive pulp additive in drilling operations. US Patent 5,801,127.

Duman, O., Tunç, S., 2009. Electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite in some electrolyte solutions. *Microporous Mesoporous Mater.* 117, 331-338.

EIA, 2013. Energy Information Administration (EIA), Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States.

EIA, 2017. Energy Information Administration (EIA), Annual International Energy Outlook.

Ellabban, O., Abu-Rub, H., Blaabjerg, F., 2014. Renewable energy resources: current status, future prospects and their enabling technology. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 39, 748-764.

Energy API., 2001. Manual de fluidos de perforación. Procedimiento estándar para las pruebas de fluidos de perforación. Instituto Americano del petróleo, Dallas-Texas.

Energy, Q., 2016. BP statistical review of world energy June 2016. An annual report prepared by the British Petroleum Oil Company (www.bp.com).

Ezell, R.G., Ezzat, A.M., Horton, D. (Halliburton), Partain, E. (The DOW Chemical Company), 2010. State of art polymers fulfill the need for high temperature clay free drill in and completion fluids. Paper AADE-10-DF-HO-01. In: Presented at the AADE Fluids Conference and Exhibition. Houston, TX, 6-7 April.

Fakoya, M., Shah, S.N., 2013. Rheological properties of surfactant-based and polymeric nano-fluids. Paper SPE 163921. In: Presented at the SPE/ICoTA Coiled Tubing and Well Intervention Conference and Exhibition. Woodlands, TX, 26-27 March.

Fakoya, M.F., Shah, S.N., 2014. Enhancement of filtration properties in surfactant-based and polymeric fluids by nanoparticles. Paper SPE 171029. In: Presented at the SPE Eastern Regional Meeting. Charleston, WV, USA, 21-23 October.

Fakoya, M.F., Ahmed, R.M., 2018. A generalized model for apparent viscosity of oil-based muds. *J. Pet. Sci. Eng.* 165, 777-785.

Fauvelle, M., 1846. A new method of boring for artesian springs. *J. Franklin Inst.* 12 (3), 369-371.

Fazelabdolabadi, B., Khodadadi, A., Sedaghatzadeh, M., 2014. Thermal and rheological properties improvement of drilling fluids using functionalized carbon nanotubes. *Appl. Nanosci.* 5, 651-659.

Fenner, R.A., Lephardt, J.O., 1981. Examination of the thermal decomposition of kraft pine lignin by fourier transform infrared evolved gas analysis. *J. Agric. Food. Chem.* 29, 846-849.

Ferrer, A., Quintana, E., Filpponen, I., Solala, I., Vidal, T., Rodríguez, A., Laine, J., Rojas, O.J., 2012. Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and nanopaper from wood fibers. *Cellulose.* 19, 2179-2193.

Ferry, J.D., 1980. *Viscoelastic properties of polymers*, John Wiley and Sons, Inc., New York.

Findenig, G., Kargl, R., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V., 2013. Interaction and structure in polyelectrolyte/clay multilayers: a QCM-D study. *Langmuir*, 29 (27), 8544-8553.

Fink, J., 2015. *Water-based chemicals and technology for drilling, completion, and workover fluids*. Gulf Professional Publishing.

Fischer, P.W., 1951. Drilling fluid compositions. U.S. Patent 2,542,020.

Gallino, G., Guarneri, A., Poli, G., Xiao, L., 1996. Scleroglucan biopolymer enhances WBM performances. Paper SPE 36426. In: Presented at the SPE Annual Technical Conference. Colorado, Denver, 6-9 October.

Gao, C., 2015. Potential of welan gum as mud thickener. *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* 5, 109-112.

García, F., Santos, V.E., Casas, J.A., Gomez, E., 2000. Xanthan gum: production, recovery, and properties. *Biotechnol. Adv.* 18, 549-579.

García, A., Lobato, C., Vernon, E.J., Sosa, E., Alvarez, J., 2017. Effects of clay concentration on the morphology and rheological properties of xanthan gum-based hydrogels reinforced with montmorillonite particles. *J. Appl. Polym. Sci.* 44517.

Getliff, J.M., James, S.G., 1996. The replacement of alkyl-phenol ethoxylates to improve the environmental acceptability of drilling fluid additives. In: *Proceedings SPE, Health, Safety and Environment International Conference*. New Orleans, LA, 9-2 June.

Ghanbari, S., Kazemzadeh, E., Soleymani, M., Naderifar, A., 2016. A facile method for synthesis and dispersion of silica nanoparticles in water-based drilling fluid. *Colloid Polym. Sci.* 294, 381-388.

Gholami, R., Elochukwu, H., Fakhari, N., Sarmadivaleh, M., 2018. A review on borehole instability in active shale formations: interactions, mechanisms and inhibitors. *Earth Sci. Rev.* 177, 2-13

Gholizadeh-Doonechaly, N., Tahmasbi, K., Davani, E., 2009. Development of high-performance water-based mud formulation based on amine derivatives. Paper SPE 121228. In: Presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Woodlands, TX, 20-22 April.

Glowka, D.A., Loeppke, G.E., Rand, P.B., Wright, E.K., 1989. Laboratory and field evaluation of polyurethane foam for lost circulation control. The geysers-three decades of achievement: a window on the future. *Geothermal Resources Council.* 13, 517-524.

Goméz A., Serpa, A., Velásquez-Cock, J., Gañán, P., Castro, C., Vélez, L., Zuluaga, R., 2016. Vegetable nanocellulose in food science: a review. *Food Hydrocoll.* 57, 178-186.

Gray, G.R., Foster, J.L., Chapman, T.S., 1942. Control of filtration characteristics of salt water muds. *Trans. AIME* 146, 117-125.

Gunasekaran, S., Ak, M.M., 2002. *Cheese rheology and texture*. CRC press.

Guo, B., Liu, G., 2011. *Applied drilling circulation systems: hydraulics, calculations and models*. Gulf Professional Publishing.

Hamed, S.B., Belhadri, M., 2009. Rheological properties of biopolymers drilling fluids. *J. Pet. Sci. Eng.* 67, 84-90.

Hanyi, Z., Zhengsong, Q., Weian, H., Cao, J., Huang, D., Haibin, L., 2013. Successful application of unique polyamine high performance WBM in Bohai Bay shale formations. Paper IPTC 16721. In: Presented at the International Petroleum Technology Conference. Beijing, China, 26-28 March.

Hassani, S.S., Amrollahi, A., Rashidi, A., Soleymani, M., Rayatdoost, S., 2016. The effect of nanoparticles on the heat transfer properties of drilling fluids. *J. Pet. Sci. Eng.* 146, 183-190.

Health and Safety Executive, 2000. *Drilling fluids composition and use within the UK offshore drilling industry*.

Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L.A., Lindström, T., 2007. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *Eur. Polym. J.* 43, 3434-3441.

Hermoso, J., Martinez-Boza, F., Gallegos, C., 2014. Influence of viscosity modifier nature and concentration on the viscous flow behaviour of oil-based drilling fluids at high pressure. *Appl. Clay Sci.* 87, 14-21.

Herrick, F., Casebier, R., Hamilton, J., Sandberg, K., 1983. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. *J. Appl. Polym. Sci: Appl. Polym. Symp.* 37,

797-813.

Hiller, K.H., 1963. Rheological measurements of clay suspensions at high temperatures and pressures. *J. Pet. Technol.* 17, 779-789.

Hoelscher, K.P., De Stefano, G., Riley, M., Young, S., 2012. Application of nanotechnology in drilling fluids. Paper SPE 157031. In: Presented at the SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition. Noordwijk, Netherlands, 12-14 June.

Hoelscher, K.P., Young, S., Friedheim, J., De Stefano, G., 2013. Nanotechnology application in drilling fluids. Paper OMC-2013-105. In: Presented at the SPE Offshore Mediterranean Conference and Exhibition. Ravenna, Italy, 20-22 March.

Höök, F., Rodahl, M., Brzezinski, P., Kasemo, B., 1998. Energy dissipation kinetics for protein and antibody-antigen adsorption under shear oscillation on a quartz crystal microbalance. *Langmuir*. 14 (4), 729-734.

Horvath, A.E., Lindström, T., Laine, J., 2006. On the indirect polyelectrolyte titration of cellulosic fibers. Conditions for charge stoichiometry and comparison with ESCA. *Langmuir*. 22, 824-830.

Hossain, M.E., Al-Majed, A.A., 2015. Fundamentals of sustainable drilling engineering. John Wiley & Sons.

House, R.F., Wilkinson, A.H., Cowan, C., 1991. Well working compositions, method of decreasing the seepage loss from such compositions, and additive therefor. US Patent 5,004,553.

Hu, W., Chen, S., Liu, L., Ding, B., Wang, H., 2011. Formaldehyde sensors based on nanofibrous polyethyleneimine/bacterial cellulose membranes coated quartz crystal microbalance. *Sens. Actuators B*. 157, 554-559.

Hubbe, M.A., Ferrer, A., Tyagi, P., Yin, Y., Salas, C., Pal, L., Rojas, O.J., 2017. Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: a review. *BioResources*. 12, 2143-2233.

Huber, J., Plank, J., Heidlas, J., Keilhofer, G., Lange, P., 2009. Additive for drilling fluids. US Patent 7,576,039.

Iijima, M., Shinozaki, M., Hatakeyama, T., Takahashi, M., Hatakeyama, H., 2007. AFM studies on gelation mechanism of xanthan gum hydrogels. *Carbohydr. Polym.* 68, 701-707.

Ikhtiyarova, G.A., Özcan, A.S., Gök, O., Özcan, A., 2012. Characterization of natural and organo-bentonite by XRD, SEM, FT-IR and thermal analysis techniques and its adsorption behaviour in aqueous solutions. *Clay Miner.* 47, 31-44.

Imeson, A.P., 2012. Thickening and gelling agents for food. Springer science and business media.

- INTEQ, B.H., 1998. Fluid Facts, Engineering Handbook, Houston, USA.
- Iskan, A.G., Kok, M.V., 2007. Effects of polymers and CMC concentration on rheological and fluid loss parameters of water-based drilling fluids. *Energy Sources A*. 29, 939-949.
- Islam, M.T., Alam, M.M., Patrucco, A., Montarsolo, A., Zoccola, M., 2014. Preparation of nanocellulose: a review. *AATCC J. Res.* 1 (5), 17-23.
- Ismail, A.R., Rashid, N.M., Jaafar, M.Z., 2014. Effect of nanomaterial on the rheology of drilling fluids. *J. Appl. Sci.* 14, 1192-1197.
- Ismail, A., Aftab, A., Ibupoto, Z., Zolkifile, N., 2016. The novel approach for the enhancement of rheological properties of water-based drilling fluids by using multi-walled carbon nanotube, nanosilica and glass beads. *J. Pet. Sci. Eng.* 139, 264-275.
- Isogai, A., Saito, T., Fukuzumi, H., 2011. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* 3, 71-85.
- Jain, R., Mahto, V., Sharma, V.P., 2015. Evaluation of polyacrylamide-grafted-polyethylene glycol/silica nanocomposite as potential additive in water based drilling mud for reactive shale formation. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 26, 526-537.
- Janardhnan, S., Sain, M.M., 2007. Isolation of cellulose microfibrils-an enzymatic approach. *BioResources* 1, 176-188.
- Jang, H., Zhang, K., Chon, B.H., Choi, H.J., 2015. Enhanced oil recovery performance and viscosity characteristics of polysaccharide xanthan gum solution. *J. Ind. Eng. Chem.* 21, 741-745.
- Javeri, S.M., Haindade, Z.W., Jere, C.B., 2011. Mitigation loss circulation and differential sticking problems using silicon nanoparticles. In proceedings of the SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition. Muscat, Oman, 24-26 October.
- Jordon, J.W., Nevins, M.J., Stearns, R.C., Cowan, J.C., Beasley, A.E. Jr., 1965. Well working fluids US Patent 3,168,471.
- Jorfi, M., Roberts, M.N., Foster, E.J., Weder, C., 2013. Physiologically responsive, mechanically adaptive bio-nanocomposites for biomedical applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5, 1517-1526.
- Jung, Y., Barry, M., Lee, J.K., Tran, P., Soong, Y., Martello, D., Chyu, M., 2011a. Effect of nanoparticle-additives on the rheological properties of clay-based fluids at high temperature and high pressure. Paper AADE-11-NTCE-2. In: Presented at the AADE National Technical Conference and Exhibition. Houston, TX, 12-14 April.
- Jung, Y., Son, Y., Lee, J., Phuoc, T.X., Soong, Y., Chyu, M.K., 2011b. Rheological behavior of clay a nanoparticle hybrid-added bentonite suspensions: Specific role of hybrid additives on the gelation of clay-based fluids. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3,

3515-3522.

Kafashi, S., Rasaei, M., Karimi, G., 2017. Effects of sugarcane and polyanionic cellulose on rheological properties of drilling mud: an experimental approach. *Egypt. J. Pet.* 26, 371-374.

Kang, K.S., Petit, D.J., 1993. Xanthan, gellan, welan, and rhamsan. In: Whistler, R.L., BeMiller, J.N. (Eds.), *Industrial Gums*, Third ed. Academic Press, New York, NY, pp. 341-397.

Kang, Y., She, J., Zhang, H., You, L., Song, M., 2016. Strengthening shale wellbore with silica nanoparticles drilling fluid. *Petroleum*. 2, 189-195.

Kania, D., Yunus, R., Omar, R., Rashid, S.A., Jan, B.M., 2015. A review of biolubricants in drilling fluids: Recent research, performance, and applications. *J. Pet. Sci. Eng.* 135, 177-184.

Kargarzadeh, H., Mariano, M., Huang, J., Lin, N., Ahmad, I., Dufresne, A., Thomas, S., 2017. Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: a review. *Polymer*. 132, 368-393.

Kaveler, H.H., 1946. Improved drilling muds containing carboxymethylcellulose. *API Drill. Prod. Pract.* 43-50.

Kelessidis, V.C., Tsamantaki, C., Michalakis, A., Christidis, G.E., Makri, P., Papanicolaou, K., Foscolos, A., 2007a. Greek lignites as additives for controlling filtration properties of water-bentonite suspensions at high temperatures. *Fuel*. 86 (7-8), 1112-1121.

Kelessidis, V.C., Christidis, G., Makri, P., Hadjistamou, V., Tsamantaki, C., Mihalakis, A., Foscolos, A., 2007b. Gelation of water-bentonite suspensions at high temperatures and rheological control with lignite addition. *Appl. Clay Sci.* 36 (4), 221-231.

Khaligh, A., Omer O.C., 2018. *Power electronics handbook*, Fourth Edition, 725-765, ELSEVIER.

Khalil, H.A., Bhat, A.H., Yusra, A.I., 2012. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. *Carbohydr. Polym.* 87 (2), 963-979.

Khamehchi, E., Tabibzadeh, S., Alizadeh, A., 2016. Rheological properties of Aphron based drilling fluids. *Pet. Explor. Dev.* 43, 1076-1081.

Khodja, M., Canselier, J.P., Cohaut, N., Bergaya, F., 2010a. Drilling fluid technology: performances and environmental considerations. *Products and Services, from R&D to final solutions*, Igor Fuerstner, 227-256.

Khodja, M., Canselier, J.P., Bergaya, F., Fourar, K., Khodja, M., Cohaut, N., Benmounah, A., 2010b. Shale problems and water-based drilling fluid optimisation in the Hassi Messaoud Algerian oil field. *Appl. Clay Sci.* 49, 383-393.

Kim, H.S., Kim, S., Kim, H.J., Yang, H.S., 2006. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. *Thermochim. Acta* 451, 181-188.

Kippie, D.P., Gatlin, L.W., 2009. Shale inhibition additive for oil/gas down hole fluids and methods for making and using same. US Patent 7,566,686.

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., Bohn, A., 2005. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 3358-3393.

Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., Dorris, A., 2011. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 5438-5466.

Knapp, I.N., 1916. The use of mud-laden water in drilling wells. *Trans. AIME* 51, 571-586.

Kohn, R.S., 1988. Thixotropic aqueous solutions containing a divinylsulfone-crosslinked polygalactomannan gum. US Patent 4,752,339.

Kok, M.V., Alikaya, T., 2004. Determination of rheological models for drilling fluids (a statistical approach). *Energy sources*. 26 (2), 153-165.

Kontturi, E., Thüne, P.C., Niemantsverdriet, J.W., 2003. Novel method for preparing cellulose model surfaces by spin coating. *Polymer*. 44 (13), 3621-3625.

Kosynkin, D.V., Ceriotti, G., Wilson, K.C., Lomeda, J.R., Scorsone, J.T., Patel, A.D., Friedheim, J.E., Tour, J.M., 2011. Graphene oxide as a high-performance fluid-loss-control additive in water-based drilling fluids. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4, 222-227.

Lahtinen, P., Liukkonen, S., Pere, J., Sneek, A., Kangas, H., 2014. A comparative study of fibrillated fibers from different mechanical and chemical pulps. *BioResources*. 9, 2115-2127.

Lasalle, D.D., 2017. Reservorios convencionales y no convencionales de petróleo y gas: particularidades y diferencias. Nota de divulgación.

Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., Bras, J., 2012. Microfibrillated cellulose-Its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. *Carbohydr. Polym.* 90 (2), 735-764.

Lee, J., Tehrani, A., Young, S., Nguyen, C., 2014. Viscoelasticity and drilling fluid performance. Paper OMAE2014-23908. In: Presented at the ASME 33rd International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering. San Francisco, California, 8-13 June.

Lefebvre, J., Gray, D.G., 2005. AFM of adsorbed polyelectrolytes on cellulose I surfaces spin coated on silicon wafers. *Cellulose*. 12 (2), 127-134.

- Li, M., Wu, Q., Song, K., Lee, S., Jin, C., Ren, S., Lei, T., 2015a. Soy protein isolate as fluid loss additive in bentonite water-based drilling fluids. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7, 24799-24809.
- Li, M.C., Wu, Q., Song, K., De Hoop, C.F., Lee, S., Qing, Y., Wu, Y., 2015b. Cellulose nanocrystals and polyanionic cellulose as additives in bentonite water-based drilling fluids: rheological modeling and filtration mechanisms. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 133-143.
- Li, M.C., Wu, Q., Song, K., Qing, Y., Wu, Y., 2015c. Cellulose nanoparticles as modifiers for rheology and fluid loss in bentonite water-based fluids. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7, 5006-5016.
- Li, M.C., Wu, Q., Song, K., Lee, S., Qing, Y., Wu, Y., 2015d. Cellulose nanoparticles: structure-morphology-rheology relationships. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3, 821-832.
- Li, F., Mascheroni, E., Piergiovanni, L., 2015e. The potential of nanocellulose in the packaging field: a review. *Packag. Technol. Sci.* 28 (6), 475-508.
- Li, S., Osisanya, S., Haroun, M., 2016. Development of new smart drilling fluids using nano-materials for unconventional reservoirs. Paper SPE 183509. In: Presented at the SPE Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference. Abu Dhabi, UAE, 7-10 November.
- Li, M.C., Wu, Q., Song, K., French, A.D., Mei, C., Lei, T., 2018. pH-responsive water-based drilling fluids containing bentonite and chitin nanocrystals. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6, 3783-3795.
- Lian, C., Zhang, E., Wang, T., Sun, W., Liu, X., Tong, Z., 2014. Binding interaction and gelation in aqueous mixtures of Poly (N-isopropylacrylamide) and hectorite clay. *J. Phys. Chem. B.* 119 (2), 612-619.
- Liu, J., Qiu, Z., Huang, W., 2015. Novel latex particles and aluminum complexes as potential shale stabilizers in water-based drilling fluids. *J. Pet. Sci. Eng.* 135, 433-441.
- Luckham, P.F., Rossi, S., 1999. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 43-92.
- Macosko, C.V., 1944. Rheology principles, measurements, and applications, Wiley-VHC, Inc.
- Mahfoudhi, N., Boufi, S., 2017. Nanocellulose as a novel nanostructured adsorbent for environmental remediation: a review. *Cellulose*. 24, 1171-1197.
- Mahto, V., Sharma V.P., 2004. Rheological study of a water based oil well drilling fluid. *J. Pet. Sci. Eng.* 45, 123-128.
- Mao, H., Qiu, Z., Shen, Z., Huang, W., Zhong, H., Dai, W., 2015a. Novel hydrophobic associated polymer based nano-silica composite with core-shell structure for

intelligent drilling fluid under ultra-high temperature and ultra-high pressure. *Prog. Nat. Sci. Mater.* 25, 90-93.

Mao, H., Qiu, Z., Shen, Z., Huang, W., 2015b. Hydrophobic associated polymer based silica nanoparticles composite with core-shell structure as a filtrate reducer for drilling fluid at ultra-high temperature. *J. Pet. Sci. Eng.* 129, 1-14.

Marchetti, L., Muzzio, B., Cerrutti, P., Andrés, S.C., Califano, A.N., 2017. Bacterial nanocellulose as novel additive in low-lipid low-sodium meat sausages. Effect on quality and stability. *Food Struct.* 14, 52-59.

Marx, K.A., 2003. Quartz crystal microbalance: a useful tool for studying thin polymer films and complex biomolecular systems at the solution-surface interface. *Biomacromolecules.* 4 (5), 1099-1120.

Maxey, J., Baker Hughes Company, 2006. Rheological analyses of oilfield drilling fluids. Paper AADE-06-DF-HO-0. In: Presented at the AADE Fluids Conference held at the Wyndam Greenspoint Hotel. Houston, Texas, 11-12 April.

Menezes, R.R., Marques, L.N., Campos, L.A., Ferreira, H.S., Santana, L.N.L., Neves, G.A., 2010. Use of statistical design to study the influence of CMC on the rheological properties of bentonite dispersions for water-based drilling fluids. *Appl. Clay Sci.* 49, 13-20.

Meng, X., Zhang, Y., Zhou, F., Chu, P.K., 2012. Effects of carbon ash on rheological properties of water-based drilling fluids. *J. Pet. Sci. Eng.* 100, 1-8.

Miller, J.J., 2009. Drilling fluids containing biodegradable organophilic clay. US Patent 7,521.

Mirhosseini, H., Ping, C., Hamid, N.S.A., Yusof, S., 2008. Effect of arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on ζ -potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 315, 47-56.

Mishra, D., Shanker, K., Khare, P., 2017. Recent advances in green sustainable nanocellulosic fiber: an overview. In: *Green Technologies and Environmental Sustainability* (pp. 289-308). Springer, Cham.

Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J., 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* 40, 3941-3994.

Morais, J.P.S., de Freitas Rosa, M., de Sá Moreira S.F., Nascimento, L.D., do Nascimento, D.M., Cassales, A.R., 2013. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydr. Polym.* 91, 229-235.

Nair, S.S., Kuo, P.Y., Chen, H., Yan, N., 2017. Investigating the effect of lignin on the mechanical, thermal, and barrier properties of cellulose nanofibril reinforced epoxy composite. *Ind. Crops Prod.* 100, 208-217.

Nakagaito, A.N., Yano, H., 2004. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Appl. Phys. A.* 78, 547-552.

Nakagaito, A.N., Iwamoto, S., Yano, H., 2005. Bacterial cellulose: the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites. *Appl. Phys. A.* 80, 93-97.

Nasser, J., Jesil, A., Mohiuddin, T., Al Ruqeshi, M., Devi, G., Mohataram, S., 2013. Experimental investigation of drilling fluid performance as nanoparticles. *World J. Nano Sci. Eng.* 3, 57-61.

Navarrete, R.C., Himes, R.E., Seheult, J.M., 2000. Applications of xanthan gum in fluid-loss control and related formation damage. Paper SPE 59535. In: Presented at the SPE Permian Basin Oil Gas Recovery Conference. Midland, Texas, 21-23 March.

Navarrete, R.C., Seheult, J.M., Kelco Oil Field Group a Division of CPKelco, Coffey, M.D., 2001. New bio-polymers for drilling, drill-in, completions, spacer and coiled tubing applications part II. Paper SPE 64982. In: Presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry Held. Houston, Texas, 13-16 February.

Nechyporchuk, O., Belgacem, M.N., Bras, J., 2016. Production of cellulose nanofibrils: a review of recent advances. *Ind. Crops Prod.* 93, 2-25.

Ng, H.M., Sin, L.T., Bee, S.T., Tee, T.T., Rahmat, A.R., 2017. Review of nanocellulose polymer composite characteristics and challenges. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 56, 687-731.

Nickerson, R.F., Habrle, J.A., 1947. Cellulose intercrystalline structure. *Ind. Eng. Chem.* (11), 1507-1512.

Nilsson, S., Björefors, F., Robinson, N.D., 2013. Electrochemical quartz crystal microbalance study of polyelectrolyte film growth under anodic conditions. *Appl. Surf. Sci.* 280, 783-790.

Nimeskern, L., Martínez Ávila, H., Sundberg, J., Gatenholm, P., Müller, R., Stok, K.S., 2013. Mechanical evaluation of bacterial nanocellulose as an implant material for ear cartilage replacement. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 22, 12-21.

Nunes, R.D.C.P., Pires, R.V., Lucas, E.F., Vianna, A., Lomba, R., 2014. New filtrate loss controller based on poly(methyl methacrylate-co-vinyl acetate). *J. Appl. Polym. Sci.* 131, 1-7.

Nypelö, T., Pynnönen, H., Österberg, M., Paltakari, J., Laine, J., 2012. Interactions between inorganic nanoparticles and cellulose nanofibrils. *Cellulose.* 19 (3), 779-792.

Olatunde, A.O., Usman, M.A., Olafadehan, O.A., Adeosun, T.A. Ufot, O.E., 2012. Improvement of rheological properties of drilling fluids using locally based materials. *Pet. Coal.* 54, 65-72.

Olsson, R.T., Kraemer, R., Lopez-Rubio, A., Torres-Giner, S., Ocio, M.J., Lagaron, J.M., 2010. Extraction of microfibrils from bacterial cellulose networks for electrospinning of anisotropic biohybrid fiber yarns. *Macromolecules*. 43 (9), 4201-4209.

O'sullivan, A.C., 1997. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*. 4 (3), 173-207.

Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P.T., Ikkala, O., Lindström, T., 2007. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*. 8 (6), 1934-1941.

Panshin, A.J., de Zeeuw, C., 1970. *Textbook of Wood Technology*. McGraw-Hill, NY, NY. 705 p.

Parizad, A., Shahbazi, K., 2016. Experimental investigation of the effects of SnO₂ nanoparticles and KCl salt on a water base drilling fluid properties. *Can. J. Chem. Eng.* 94, 1924-1938.

Parsons, C.P., 1932. Sealing effect of rotary mud on productive sands in the mid-continent district. *Proc. API. Prod. Bull.* 209, 52-58.

Patel, A.D., McLaurine, H.C., Stamatakis, E., Thaemlitz, C.J., 1995. Drilling fluid additive and method for inhibiting hydration. EP Patent 634,468.

Patel, A.D., Stamatakis, E., Davis, E., Friedheim, J., 2007a. High performance water based drilling fluids and method of use. US Patent 7,250,390.

Patel, A., Stamatakis, E., Young, S., Friedheim, J., 2007b. Advances in inhibitive waterbased drilling fluids can they replace oil-based muds?. Paper SPE 106476. In: Presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Houston, TX, 28 February-2 March.

Petersson, L., Kvien, I., Oksman, K., 2007. Structure and thermal properties of poly (lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Compos. Sci. Technol.* 67, 2535-2544.

Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., Guan, G., 2018. Nanocellulose: extraction and application. *Carbon Resources Conversion*. 1, 32-43.

Picheth, G.F., Sierakowski, M.R., Woehl, M.A., Pirich, C.L., Schreiner, W.H., Pontarolo, R., De Freitas, R.A., 2014. Characterisation of ultra-thin films of oxidised bacterial cellulose for enhanced anchoring and build-up of polyelectrolyte multilayers. *Colloid Polym. Sci.* 292, 97-105.

Pirich, C.L., de Freitas, R.A., Woehl, M.A., Picheth, G.F., Petri, D.F.S., Sierakowski, M.R., 2015. Bacterial cellulose nanocrystals: impact of the sulfate content on the interaction with xyloglucan. *Cellulose*. 22, 1773-1787.

Pojanavaraphan, T., Schiraldi, D.A., Magaraphan, R., 2010. Mechanical, rheological, and swelling behavior of natural rubber/montmorillonite aerogels prepared by freeze-drying. *Appl. Clay Sci.* 50 (2), 271-279.

Ponmani, S., Nagarajan, R., Sangwai, J.S., 2016. Effect of nanofluids of CuO and ZnO in polyethylene glycol and polyvinylpyrrolidone on the thermal, electrical, and filtration-loss properties of water-based drilling fluids. *SPE Journal*. 405-415.

Postek, M.T., Vldar, A., Dagata, J., Farkas, N., Ming, B., Wagner, R., Raman, A., Moon, R.J., Sabo, R., Wegner, T.H., Beecher, J., 2011. Development of the metrology and imaging of cellulose nanocrystals. *Meas. Sci. Technol.* 22, 024005.

Powell, J.W., Parks, C.F., Seheult, J.M., 1991. Xanthan and welan: the effects of critical polymer concentration on rheology and fluid performance. Paper SPE 22066. In: Presented at the SPE International Arctic Technology Conference. Anchorage, Alaska, 29-31 May.

Qu, Y., Lai, X., Zou, L., Su, Y.N., 2009. Polyoxyalkyleneamine as shale inhibitor in water-based drilling fluids. *Appl. Clay Sci.* 44, 265-268.

Rabia, H., 1985. Oilwell drilling engineering. Graham and Trotman, London, pp 105-130.

Reviakine, I., Johannsmann, D., Richter, R.P., 2011. Hearing what you cannot see and visualizing what you hear: interpreting quartz crystal microbalance data from solvated interfaces. *Anal. Chem.* 83, 8838-8848.

Riva, J.P., 2014. Oil shale Encyclopedia Britannica, <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/426232/oil-shale/308298/Pyrolysis>.

Robert, W.A., Baker, J.R., 1974. Use of guar gum and synthetic cellulose in oilfield stimulation fluids. Paper SPE 5005. In: Presented at the Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME. Houston, Texas, 6-9 October.

Rodahl, M., Höök, F., Krozer, A., Brzezinski, P., Kasemo, B., 1995. Quartz crystal microbalance setup for frequency and Q-factor measurements in gaseous and liquid environments. *Review of Scientific Instruments*. 66 (7), 3924-3930.

Rojas, J., Bedoya, M., Ciro, Y., 2015. Current trends in the production of cellulose nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications. In *Cellulose-Fundamental Aspects and Current Trends*. InTech.

Rojo, E., Peresin, M.S., Sampson, W.W., Hoeger, I.C., Vartiainen, J., Laine, J., Rojas, O.J., 2015. Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films. *Green Chem.* 17 (3), 1853-1866.

Roman, M., Winter, W.T., 2004. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*. 5 (5), 1671-1677.

Rossi, S., Luckham, P.F., Zhu, S., Briscoe, B.J., Tadros, T.F., 1997. Influence of low molecular weight polymers on the rheology of bentonite suspensions. *Revue de l'institut Français du pétrole*. 52, 199-206.

Saboori, R., Sabbaghi, S., Kalantariasl, A., Mowla, D., 2018. Improvement in filtration properties of water-based drilling fluid by nanocarboxymethyl cellulose/polystyrene core-shell nanocomposite. *J. Pet. Expl. Prod. Technol.* 1-10.

Sadeghalvaad, M., Sabbaghi, S., 2015. The effect of the TiO₂/polyacrylamide nanocomposite on water-based drilling fluid properties. *Powder Technol.* 2015, 272, 113-119.

Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Vignon, M., Isogai, A., 2006. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*. 7, 1687-1691.

Salih, A.H., Elshehabi, T.A., Bilgesu, H.I., 2016. Impact of nanomaterials on the rheological and filtration properties of water-based drilling fluids. Paper SPE 184067. In: Presented at the SPE Eastern Regional Meeting. Canton, Ohio, 13-15 September.

Sauerbrey, G., 1959. Use of crystal oscillators for weighing thin films and for microweighing. *Zeitschrift Fuer Physik*. 155 (2), 206-22.

Sayyadnejad, M., Ghaffarian, H., Saeidi, M., 2008. Removal of hydrogen sulfide by zinc oxide nanoparticles in drilling fluid. *Int. J. Environ. Sci. Techol.* 5, 565-569.

Sbroiavacca, N.D., 2013. Shale oil y shale gas en Argentina. Estado de situación y prospectiva. Fundación Bariloche. Unidad asociativa CONICET.

Scallan, A.M., Grignon, J., 1979. The effect of cations on pulp and paper properties. *Svensk Papperstidn.* 82 (2), 40-47.

Schlumberger Company, 2018. Drilling fluids products. <https://www.slb.com/services/drilling/drillingfluid/dfproducts.aspx>.

Schmidt, W., Brouwers, H.J.H., Kühne, H.C., Meng, B., 2013. The working mechanism of starch and diutan gum in cementitious and limestone dispersions in presence of polycarboxylate ether superplasticizers. *Appl. Rheol.* 23 (5), 52903.

Schorsch, C., Garnier, C., Doublier, L.L., 1997. Viscoelastic properties of xanthan/galactomannan mixtures: comparison of guar gum with locust beam gum. *Carbohydr. Polym.* 34, 165-175

Schulz, A., Strauß, H., Reich, M., 2013. Modern rheological analysis of drilling fluids Paper OMAE2013-11580. In: Presented at the ASME 32nd International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering. Nantes, France, 9-14 June.

Scotchman, I.C., 2016. Shale gas and fracking: exploration for unconventional hydrocarbons. *Proceedings of the Geologists' association*. 127, 535-551.

Seabra, A.B., Bernardes, J.S., Fávaro, W.J., Paula, A.J., Durán, N., 2018. Cellulose

nanocrystals as carriers in medicine and their toxicities: a review. *Carbohydr. Polym.* 181, 514-527.

Sensoy, T., Chenevert, M.E., Sharma, M.M., 2009. Minimizing water invasion in shales using nanoparticles. Paper SPE 124429. In: Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition. New Orleans, Louisiana, 4-7 October.

Shah, S.N., Shanker, N.H., Ogugbue, C.C., 2010. Future challenges of drilling fluids and their rheological measurements. Paper AADE-10-DF-HO-41. In: Presented at the AADE Fluids Conference and Exhibition. Houston, TX, 6-7 April.

Shaikh, S.M., Nasser, M.S., Magzoub, M., Benamor, A., Hussein, I.A., El-Naas, M.H., Qiblawey, H., 2018. Effect of electrolytes on electrokinetics and flocculation behavior of bentonite-polyacrylamide dispersions. *Appl. Clay Sci.* 158, 46-54.

Sharma, M.M., Chenevert, M.E., Guo, Q., Ji, L., Friedheim, J., Zhang, R., 2012. A new family of nanoparticle based drilling fluids. Paper SPE 160045. In: Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition. San Antonio, Texas, 8-10 October.

Simpson, J.P., Cowen, J.C., Beasley Jr, A.E., 1961. The new look in oil-mud technology. *J. Petroleum Technol.* 13, 177-183.

Siqueira, G., Tapin-Lingua, S., Bras, J., da S. Perez, D., Dufresne, A., 2010. Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. *Cellulose.* 17, 1147-1158.

Sjöström, E., 1993. *Wood chemistry: fundamentals and applications*, 2nd edition, Academic Press, San Diego, CA.

Smith, C.K., Balson, T.G., 2000. Shale-stabilizing additives. GB Patent 2,340,521.

Solala, I., Volperts, A., Andersone, A., Dizhbite, T., Mironova-Ulmane, N., Vehniäinen, A., Vuorinen, T., 2012. Mechanoradical formation and its effects on birch kraft pulp during the preparation of nanofibrillated cellulose with Masuko refining. *Holzforschung.* 66, 477-483.

Song, K., Wu, Q., Li, M., Ren, S., Dong, L., Zhang, X., Lei, T., Kojima, Y., 2016a. Water-based bentonite drilling fluids modified by novel biopolymer for minimizing fluid loss and formation damage. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 507, 58-66.

Song, K., Wu, Q., Li, M.C., Wojtanowicz, A.K., Dong, L., Zhang, X., Ren, S., Lei, T., 2016b. Performance of low solid bentonite drilling fluids modified by cellulose nanoparticles. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 34, 1403-1411.

Spence, K.L., Venditti, R.A., Habibi, Y., Rojas, O.J., Pawlak, J.J., 2010a. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: mechanical processing and physical properties. *Bioresour. Technol.* 101, 5961-968.

Spence, K.L., Venditti, R.A., Rojas, O.J., Habibi, Y., Pawlak, J.J., 2010b. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. *Cellulose*. 17, 835-848.

Spence, K.L., Venditti, R.A., Rojas, O.J., Habibi, Y., Pawlak, J.J., 2011. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. *Cellulose*. 18, 1097-1111.

Srivatsa, J.T., Ziaja, M.B., 2011. An Experimental investigation on use of nanoparticles as fluid loss additives in a surfactant-polymer based drilling fluids. Paper IPTC 14952. In: Presented at the IPTC International Petroleum Technology Conference. Bangkok, Thailand, 1-19.

Steffe, J.F. 1996. Rheological methods in food process engineering. Freeman Press, 2nd edition.

Stephenson, M., 2015. Shale gas and fracking: the science behind the controversy. Elsevier.

Stowe, C., Bland, R.G., Clapper, D., Xiang, T., Benaissa, S., 2002. Water-based drilling fluids using latex additives. GB Patent 2,363,622.

Stroud, B.K., 1925. Use of barytes as a mud laden fluid. *Oil Weekly* June 5, 29-30.

Swan, J.C., 1923. Method of drilling wells. U.S. Patent 1,455,010.

Taraghikhah, S., Kalhor Mohammadi, M., Tahmasbi Nowtaraki, K., 2015. Multifunctional nanoadditive in water based drilling fluid for improving shale stability. Paper IPTC18323. In: Presented at the IPTC International Petroleum Technology Conference. Doha, Qatar, 6-9 December.

Taylor, K.C., Nasr-El-Din, H.A., 1998. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: a literature review. *J. Pet. Sci. Eng.* 19 (3-4), 265-280.

Tehrani, A., 2007. Behavior of suspensions and emulsions in drilling fluids. *Annu. Trans. Nordic Rheol. Soc.* 15.

Tenhunen, T., Peresin, M.S., Penttilä, P.A., Pere, J., Serimaa, R., Tammelin, T., 2014. Significance of xylan on the stability and water interactions of cellulosic nanofibrils. *React. Funct. Polym.* 85, 157-166.

Tombácz, E., Szekeres, M., 2004. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Appl. Clay Sci.* 27, 75-94.

Tunç, S., Duman, O., 2008. The effect of different molecular weight of poly(ethylene glycol) on the electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite suspensions. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 317, 93-99.

Tunç, S., Duman, O., Kanci, B., 2012. Rheological measurements of Na-bentonite and sepiolite particles in the presence of tetradecyltrimethylammonium bromide, sodium tetradecyl sulfonate and Brij 30 surfactants. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 398, 37-47.

Turbak, A.F., Snyder, F.W., Sandberg, K.R., 1983. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *J. Appl. Polym. Sci., Appl: Polym. Symp.* 37,815-827.

Ukeles, S.D., Grinbaum, B., 2004. Drilling fluids. *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology.*

Ul-Islam, M., Khan, T., Park, J.K., 2012. Nanoreinforced bacterial cellulose-montmorillonite composites for biomedical applications. *Carbohydr. Polym.* 89 (4), 1189-1197.

Van Olphen, H., 1977. *An Introduction to clay colloid chemistry*, 2nd ed. John Wiley & Sons: New York.

Vänskä, E., Vihelä, T., Peresin, M.S., Vartiainen, J., Hummel, M., Vuorinen, T., 2016. Residual lignin inhibits thermal degradation of cellulosic fiber sheets. *Cellulose.* 23, 199-212.

Villada, Y., Gallardo, F., Erdmann, E., Casis, N., Olivares, L., Estenoz, D., 2017. Functional characterization on colloidal suspensions containing xanthan gum (XGD) and polyanionic cellulose (PAC) used in drilling fluids for a shale formation. *Appl. Clay Sci.* 149, 59-66.

Villada, Y., Iglesias, M.C., Casis, N., Erdmann, E., Peresin, M.S., Estenoz, D., 2018. Cellulose nanofibrils as a replacement for xanthan gum (XGD) in water based muds (WBM) to be used in shale formations. *Cellulose.*

Vipulanandan, C., Mohammed, A.S., 2014. Hyperbolic rheological model with shear stress limit for acrylamide polymer modified bentonite drilling muds. *J. Pet. Sci. Eng.* 122, 38-47.

Voisin, H., Bergström, L., Liu, P., Mathew, A., 2017. Nanocellulose-based materials for water purification. *Nanomaterials.* 7, 57.

Volzone, C., Torres Sanchez, R.M., 1993. Thermal and mechanical effects on natural and activated smectite structure. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 81, 211-216.

Vryzas, Z., Kelessidis, V.C., Nalbantian, L., Zaspalis, V., Gerogiorgis, D.I., Wubulikasimu, Y., 2017. Effect of temperature on the rheological properties of neat aqueous wyoming sodium bentonite dispersions. *Appl. Clay Sci.* 136, 26-36.

Walker, C.O., 1987. Method for controlling lost circulation of drilling fluids with water absorbent polymers. US Patent 4,635,726.

Wan, T., Yao, J., Zishun, S., Li, W., Juan, W., 2011. Solution and drilling fluid properties of water soluble AM-AA-SSS copolymers by inverse microemulsion. *J. Pet. Sci. Eng.* 78, 334-337.

Wang, X., Cui, X., Zhang, L., 2012a. Preparation and characterization of lignin-containing nanofibrillar cellulose. *Procedia Environ. Sci.* 16, 125-130.

Wang, Q.Q., Zhu, J.Y., Reiner, R.S., Verrill, S.P., Baxa, U., McNeil, S.E., 2012b. Approaching zero cellulose loss in cellulose nanocrystal (CNC) production: recovery and characterization of cellulosic solid residues (CSR) and CNC. *Cellulose.* 19 (6), 2033-2047.

Wang, Q., Zhu, J.Y., Considine, J.M., 2013. Strong and optically transparent films prepared using cellulosic solid residue recovered from cellulose nanocrystals production waste stream. *ACS Appl. Matter materials Interfaces.* 5 (7), 2527-2534.

Wang, Q., Zhao, X., Zhu, J.Y. 2014. Kinetics of strong acid hydrolysis of a bleached kraft pulp for producing cellulose nanocrystals (CNCs). *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (27), 11007-11014.

Wang, Q., Guo, J., Xu, D., Cai, J., Qiu, Y., Ren, J., Zhang, L., 2015. Facile construction of cellulose/montmorillonite nanocomposite biobased plastics with flame retardant and gas barrier properties. *Cellulose.* 22 (6), 3799-3810.

Wang, R., Chen, L., Zhu, J.Y., Yang, R., 2017. Tailored and integrated production of carboxylated cellulose nanocrystals (CNC) with nanofibrils (CNF) through maleic acid hydrolysis. *ChemNanoMat.* 3 (5), 328-335.

Warren, B., Van der Horst, P., Stewart, W., 2003. Application of amphoteric cellulose ethers in drilling fluids. Paper SPE 80210. In: Presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Houston, Texas, 5-7 February.

Way, A.E., Hsu, L., Shanmuganathan, K., Weder, C., Rowan, S.J., 2012. pH-responsive cellulose nanocrystal gels and nanocomposites. *ACS Macro Lett.* 1, 1001-1006.

Werner, B., Myrseth, V., Saasen, A., 2017. Viscoelastic properties of drilling fluids and their influence on cuttings transport. *J. Pet. Sci. Eng.* 156, 845-851.

Williams, R., Jencks, W.P., Westheimer, F.H., 2004. pKa data compiled by R. Williams. Available online: https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/pKa_compilation-1-Williams.pdf (accessed on 10 February 2018).

William, J.K.M., Ponmani, S., Samuel, R., Nagarajan, R., Sangwai, J.S., 2014. Effect of CuO and ZnO nanofluids in xanthan gum on thermal, electrical and high pressure rheology of water-based drilling fluids. *J. Pet. Sci. Eng.* 117, 15-27.

Xu, X., Liu, F., Jiang, L., Zhu, J.Y., Haagenson, D., Wiesenborn, D.P., 2013. Cellulose nanocrystals vs. cellulose nanofibrils: a comparative study on their

microstructures and effects as polymer reinforcing agents. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5, 2999-3009.

Yakovlev, S.S, Konovalov, E.A., 1987. Plugging-back mixtures based on hydrolyzed polyacrylonitrile. *Neftyanoe khozyaistvo*. 4, 25-27.

Yan, L., Wang, C., Xu, B., Sun, J., Yue, W., Yang, Z., 2013. Preparation of a novel amphiphilic comb-like terpolymer as viscosifying additive in low-solid drilling fluid. *Mater. Lett.* 105, 232-235.

Yang, G., Jiang, Y., Yang, X., Xu, Y., Miao, S., Li, F., 2017. The interaction of cellulose and montmorillonite in a hydrothermal process. *J. Sol-gel Sci. Techn.* 82 (3), 846-854.

Zendehboudi, S., Bahadori, A., 2016. *Shale oil and gas handbook: theory, technologies, and challenges*. Gulf Professional Publishing.

Zhong, H., Qiu, Z., Huang, W., Cao, J., 2011. Shale inhibitive properties of polyether diamine in water-based drilling fluid. *J. Pet. Sci. Eng.* 78 (2), 510-515.

Zhong, H., Qiu, Z., Huang, W., Cao, J., 2012. Poly(oxypropylene)-amidoamine modified bentonite as potential shale inhibitor in water-based drilling fluids. *Appl. Clay Sci.* 67-68, 36-43.

Ziaee, H., Arabloo, M., Ghazanfari, M.H., Rashtchian, D., 2015. Herschel-Bulkley rheological parameters of lightweight colloidal gas aphron (CGA) based fluids. *Chem. Eng. Res. Des.* 93, 21-29.